



TITLE:

高感度小型全反射蛍光X線分析装置 の開発と応用(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

国村, 伸祐

CITATION:

国村, 伸祐. 高感度小型全反射蛍光X線分析装置の開発と応用. 京都大学,
2009, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2009-09-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k14939>

RIGHT:

高感度小型全反射蛍光 X 線分析装置の開発と応用

2009 年

京都大学大学院工学研究科

材料工学専攻

国村 伸祐

序

金属材料，半導体，有機材料など各種材料の性能の向上や劣化，環境汚染，疾病等に極微量元素が深く関わっている場合は多く，これら極微量元素を分析し，その役割を明らかにすることは新材料創生，創薬，環境保護，疾病の原因解明などのために必要不可欠である．全反射蛍光 X 線分析法は元素分析法の一つであり，シンクロトロン放射光のような強力 X 線源から発生する X 線を単色化して用いることで検出下限が改善されてきた．一方，筆者らはハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を試作し，数ワットの X 線管から発生する微弱な X 線を単色化せずに用いることによりシンクロトロン放射光に迫る 10 pg (1 pg = 10^{-12} g) の検出下限を達成した．従来，強力な単色化 X 線が極微量元素分析のために必要不可欠と考えられてきたが，微弱な非単色 X 線を用いることにより極微量元素を分析できることを本論文において明らかにした．本論文では，ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の装置構成の詳細および高感度化を達成した経緯を述べ，本装置の環境分析等への応用例を示す．

本論文は，筆者が京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の博士後期課程在学中に得た研究成果をまとめたものである．本研究を行うきっかけを与えて頂くとともに，終始適切なご指導を賜りました京都大学大学院工学研究科教授 河合潤先生に厚く御礼申し上げます．また，京都大学大学院工学研究科教授 白井泰治先生，京都大学大学院工学研究科教授 大塚浩二先生には本論文をまとめるに際して懇切丁寧なご指導を賜り深く感謝致します．本研究を行う上で様々なご助言を頂きました東京大学名誉教授 合志陽一先生，産業技術総合研究所地質情報研究部門 丸茂克美博士，Institute of Problem Microelectronics Technology Russian Academy of Science V. K. Egorov 博士，株式会社エクスレイプレシジョン 細川好則氏，株式会社浜松ホトニクス 川上博己氏，株式会社アワーズテック 永井宏樹氏，関西 TLO 佐竹星爾氏，元京都大学大学院工学研究科助教 (現 徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部准教授) 山本孝先生，京都大学大学院工学研究科助教 弓削是貴先生，京都府警察本部科学捜査研究所 井田博之博士に深く感謝致します．本装置の開発に際して，技術的なご指導をして頂きました京都大学大学院工学研究科技術専門職員 林豊秀氏に感謝の意を表します．また，本研究は，旭硝子財団の助成により始められ，(独)科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業により得られた成果である．日本学術振興会特別研究員への採用は，筆者が研究を行う上での大きな励みになりました．

最後に，筆者の研究生活を支えて下さった家族，友人，研究室のメンバーに感謝し

ます.

目次

第1章 背景	1
1.1.全反射蛍光X線分析法	1
1.2.全反射蛍光X線分析法の高感度化	3
1.3.全反射蛍光X線分析装置の小型化	4
1.4.ハンディー全反射蛍光X線分析装置	5
第2章 ナノグラムの検出下限をもつハンディー全反射蛍光 X 線分析装置	11
2.1.はじめに	11
2.2. ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置	12
2.2.1. X 線導波路	12
2.2.2. 装置詳細	14
2.2.3. 測定例	15
2.3. 希薄溶液中の複数元素の高感度同時分析のために最適な視射角の検討	20
2.4. X 線導波路のスリットサイズの変化により得られるスペクトルの比較, L 線励起による希土類元素の測定例および雨滴の分析例	24
2.5. 積算時間と検出下限の関係	28
2.6. イオンクロマトグラフィーによる分析結果との比較および大型無機 分析装置への本装置の組込み可能性の検討	30
2.7. 飲料水への応用	31
2.7.1. 分析感度改善のための試料滴下法の検討	31
2.7.1.1. 実験	31
2.7.1.2. 測定例	32
2.7.2. 本装置による定量分析の正確さおよび精度	34
2.7.2.1. 実験	34
2.7.2.2. 測定例	34
2.8. 清涼飲料水, 環境水, 生活用品の浸出水への応用	37
2.8.1. 実験	37
2.8.2. 測定例	38
2.9. まとめ	41
第3章 レコード盤を用いる X 線光学素子の検討	43
3.1. X 線屈折レンズ	43

3.2. レコード盤を用いる X 線光学素子の試作	44
3.3. 測定装置，測定試料および測定条件	45
3.4. レコード盤レンズのハンディー全反射蛍光 X 線分析装置への適用: X 線導波路との比較	46
3.5. まとめ	50
第4章 ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の高感度化	51
4.1. はじめに	51
4.2. ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置	52
4.2.1. 装置詳細	52
4.2.2. 入射 X 線の単色化の有無での分析感度の比較	54
4.3. L線励起による重元素の測定例	58
4.4. カドミウムの測定例	60
4.5. 鉛，ひ素を含む試料の測定例	62
4.6. 本装置の応用例	63
4.6.1. 河川水	63
4.6.2. 飲料水	66
4.6.3. 土壌浸出水	67
4.6.4. 金属材料浸出水	68
4.6.5. プラスチック製品浸出水	69
4.6.6. 口紅	70
4.6.7. 頭髮	71
4.6.8. 健康食品	72
4.6.9. アルコール飲料	73
4.7. まとめ	74
第5章 分析感度改善のための試料量，視射角，管電圧，管電流の最適化	77
5.1. はじめに	77
5.2. 最適な試料量の検討	78
5.3. 最適な視射角の検討	82
5.4. 最適な管電圧の検討	85
5.5. 最適な管電流の検討	89
5.6. まとめ	93

第 6 章	ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を用いたワインの微量元素分析 および産地判別への応用可能性の検討	95
6.1.	はじめに	95
6.2.	実験	96
6.2.1.	ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置	96
6.2.2.	試料作製と測定	96
6.3.	結果と考察	96
6.4.	まとめ	101
第 7 章	結論	103
	研究業績	107

第 1 章 背景

1.1 全反射蛍光X線分析法

1919年にStenström¹⁾は、X線の屈折率が1よりわずかに小さいことを示した。屈折率が1より小さくなるので、鏡面に対して非常に浅い角度(例えば0.1°)で入射したX線は全反射する。このX線の全反射現象は、1923年にCompton²⁾により実験で確認された。入射X線の全反射現象を用いる全反射蛍光X線分析法は、1971年にYonedaら³⁾により最初に提唱された日本発の微量元素分析法であり、以下のような利点をもつ。

1. 空気中での測定が可能。
2. 半導体検出器を用いてエネルギー分散型全反射蛍光X線分析を行うことにより、複数元素を同時に分析できる。
3. μL 量の溶液(Figure 1.1a)といった微量の試料を分析することができる。

全反射蛍光X線分析では、シリコンウエハのように平滑面をもつ試料台上に保持した希薄溶液の乾燥残渣や平滑面をもつバルク材料の表面近傍などが分析対象となり、半導体表面汚染物質の分析、有害元素による自然環境の汚染状況の調査など全反射蛍光X線分析法の応用範囲は多岐にわたっている^{4,6)}。全反射蛍光X線分析の模式図をFigure 1.1bに示す。Figure 1.1bに示すように、X線を表面すれすれの角度で入射し試料台上で全反射させ、試料から発生する蛍光X線を測定する。蛍光X線のエネルギー値は各元素に固有なので、試料から発生する蛍光X線のエネルギーおよびその強度を測定することにより含有元素の種類及び濃度を分析することができる。入射X線が全反射する場合としない場合で得られる蛍光X線スペクトル例をFigure 1.2に示す。Figures 1.2a, 1.2bに示すように、入射X線を全反射させることで試料台や試料からの散乱X線が減少するので、入射X線が全反射しない場合よりも蛍光X線スペクトルのバックグラウンド強度が減少し分析感度が良くなる。また、全反射蛍光X線分析では、少量の試料が分析対象となるために試料の厚さが十分に薄くなり、共存元素による蛍光X線の吸収および共存元素の蛍光X線による励起の影響を無視できる⁷⁾ので、内標準元素を試料に加えるのみという簡単な方法で複数元素を同時に定量することができる^{5,6)}。

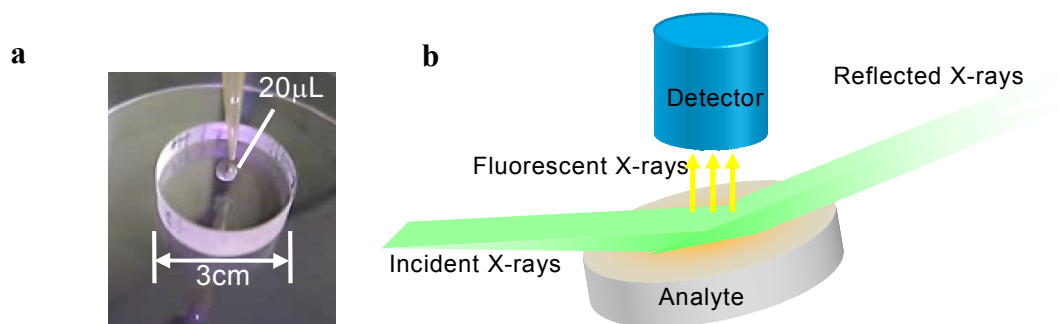


Figure 1.1. (a) A sample droplet on a quartz optical flat and (b) a schematic view of the total reflection X-ray fluorescence analysis.

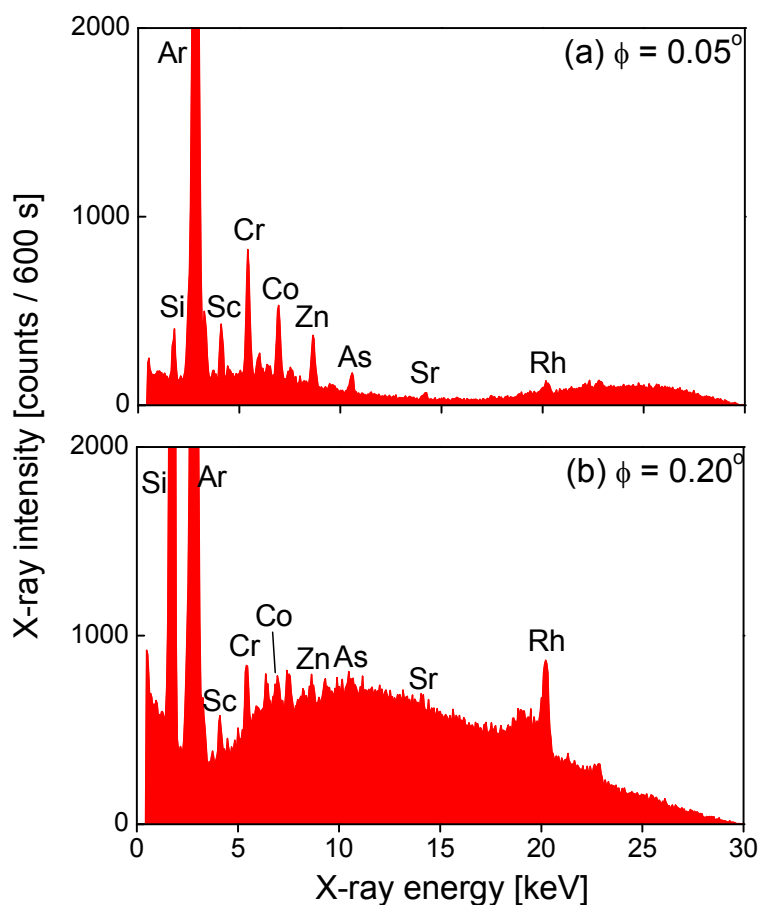


Figure 1.2. Representative X-ray fluorescence spectra of an analyte containing 5 ng each of Sc, Cr, Co, Zn, As, and Sr (a) with or (b) without total reflection of incident X-rays.

1.2. 全反射蛍光 X 線分析法の高感度化

1971 年の Yoneda らの報告では白色 X 線が励起源として用いられており，得られた検出下限は数 ng であったが，1980 年に Knoth ら⁸⁾は，2 枚の平行な X 線全反射ミラーをローパスフィルターとして用いた全反射蛍光 X 線分析装置を開発し，数 pg の検出下限を達成した．ローパスフィルターを用いて全反射しない入射 X 線の高エネルギー成分を除去することにより，半導体検出器の不完全な電荷捕捉に起因するスペクトルのバックグラウンドを減少させることができる．その後，1980 年代に Iida ら^{9, 10)}は，入射 X 線を単色化することで試料台表面粗さに起因する入射 X 線の散乱や試料自体からの散乱を減らすことができるので，全反射蛍光 X 線スペクトルのバックグラウンドが激減し分析感度を改善できると報告した．また，シンクロトロン放射光や回転対陰極 X 線管のような強力 X 線源を用いる場合には，過剰な散乱 X 線が発生するために検出器が飽和してしまうという問題があったが，これら強力 X 線源から発生する X 線を単色化して用いることにより検出器の飽和を防ぐことができる．Iida らの報告以来，入射 X 線の単色化が分析感度を改善するために必要不可欠と考えられ，Figure 1.3 に示すように，強力 X 線源をモノクロメータと組み合わせて用い，蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド強度比を高めることで全反射蛍光 X 線分析法の検出下限が改善されてきた．1990 年代後半や 2000 年代前半には単色化したシンクロトロン放射光を用いることにより 3d 遷移金属元素において数から数十 fg ($1 \text{ fg} = 10^{-15} \text{ g}$) の検出下限が達成された¹¹⁻¹⁴⁾．また，Streli ら¹⁵⁾の報告では，単色シンクロトロン放射光を用いることでナトリウムやマグネシウムのような軽元素においても数十 fg の検出下限が達成されている．2002 年の Sakurai ら¹⁶⁾の報告においては，単色シンクロトロン放射光と小型化したヨハンソン型分光器を組み合わせて用い，波長分散型全反射蛍光 X 線分析を行うことでニッケルにおいて 0.31 fg の検出下限が得られている．しかし，エネルギー分散型全反射蛍光 X 線分析を行う場合には，通常 1000 秒間の積算時間で複数元素を同時に分析するが，Sakurai らの分析法では複数元素を同時に分析することはできず，一元素を分析するために 10 から 15 分程度かかると報告されている．

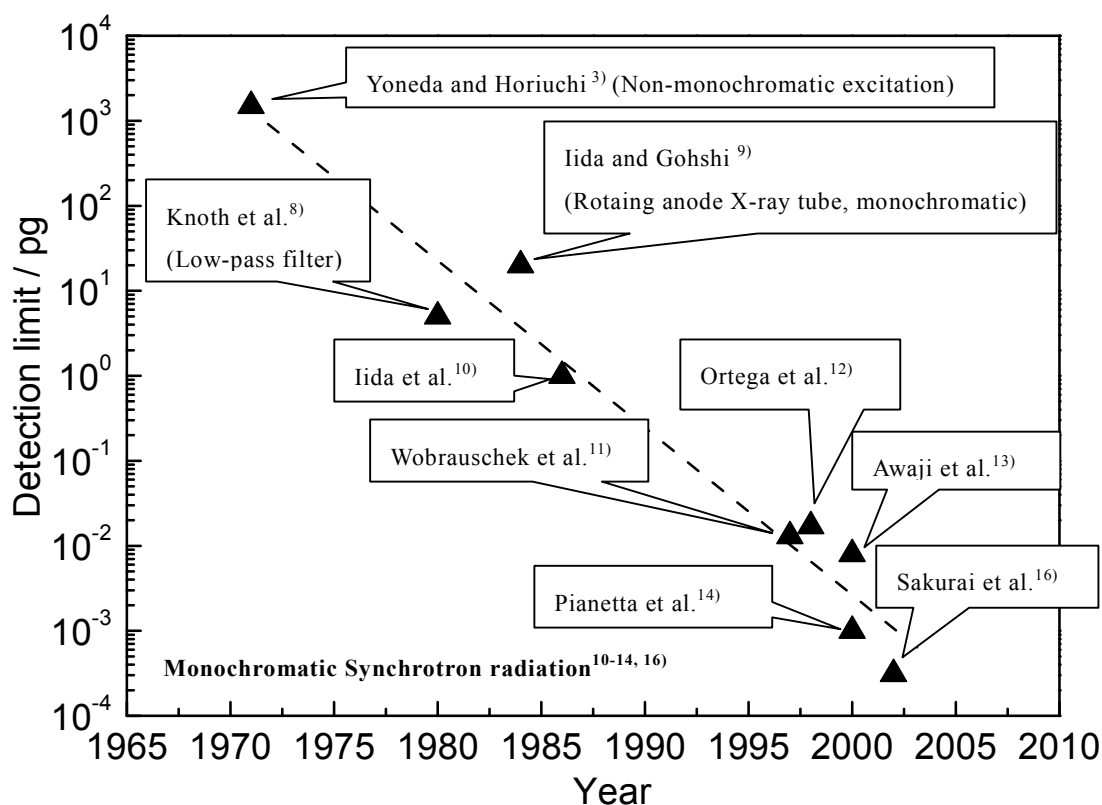


Figure 1.3. Improvement of a detection limit for a 3d transition metal element.

1.3. 全反射蛍光 X 線分析装置の小型化

X 線管を用いる場合には、X 線管の消費電力が大きくなるにつれて、発生する X 線は強くなる。回転対陰極 X 線管を用いることによりサブ pg¹⁷⁾の検出下限を得ることができるが、この種の X 線管は数から数十 kW の電力を消費するので、水冷式である。このように、強力な X 線管を用いる全反射蛍光 X 線分析装置は消費電力が大きく、使用に際し数 L/min の冷却水を必要とするので大型化し、据置型である。一方、2000 年代に入って、40 から 50 W の強制空冷式 X 線管を用いる重量 30 から 70 kg の持ち運び可能な装置が開発され、これらの装置をモノクロメータ^{18, 19)}や平行な 2 枚の全反射ミラーから成る X 線導波路²⁰⁾と組み合わせて用いることにより数から数十 pg の検出下限が得られている。このように、低出力 X 線管を使用する場合でも、モノクロメータや X 線導波路を用いて入射 X 線のエネルギー範囲を狭め、スペクトルのバックグラウンドを減少させる方法が用いられている。

1.4. ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置

筆者らは、Figure 1.4 に示すような数 W の自然空冷式 X 線管を用い、ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置(Figure 1.5)を設計、試作してきた。Figure 1.6 に示すように、装置の開発を始めた 2006 年以来、3 年間で分析感度を飛躍的に改善することに成功した。2006 年では 3d 遷移金属元素における検出下限は 3 ng であったが、2009 年現在では検出下限を 10 pg にまで改善することができた。全反射蛍光 X 線分析では分析感度を改善するために通常入射 X 線を単色化して用いているが、本装置ではモノクロメータを用いておらず、従来とは逆に入射 X 線を単色化せずに用いる方が検出下限を改善できることを明らかにした。本装置では微弱 X 線源から発生する X 線を単色化せずに使用しているが、Table 1.1 に示すように、本装置よりも強力な X 線源から取り出した単色化 X 線と同等またはそれらに迫る検出下限を達成した。以上のように、強力な単色化 X 線を用いるという従来法とは真逆の微弱な非単色 X 線を用いるという方法で極微量元素を分析できることを明らかにした。本装置はハンディーサイズでありながら高感度化も達成しているので、新聞などの記事にも掲載された (Figure 1.7)。本論文では本装置の装置構成の詳細を示し、なぜ入射 X 線を非単色で用いる方が分析感度を改善できるかについて述べる。本装置による分析感度を改善するために、用いる X 線光学素子の条件や種類の検討や最適な測定条件(視射角, 試料量, X 線管の管電圧や管電流)の検討も行った。また、本装置を用いて環境試料, 生活用品浸出水, 飲料水, 食品, 金属材料浸出水などの微量元素分析を行い、自然環境の汚染状況の調査, 食品または生活用品の安全性評価, 金属材料の耐食性評価等の目的での本装置の適用可能性を検討した。

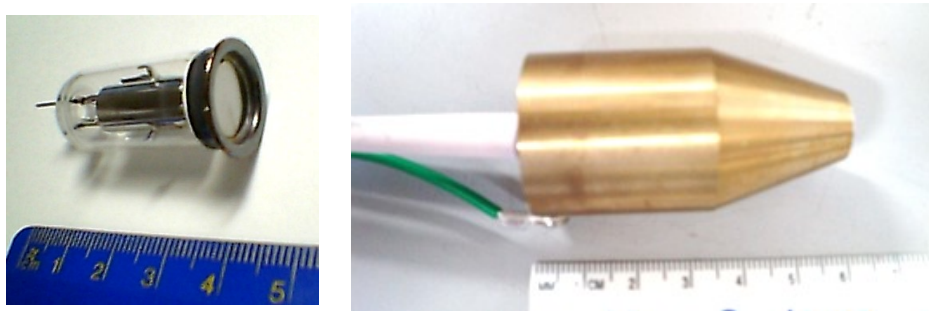
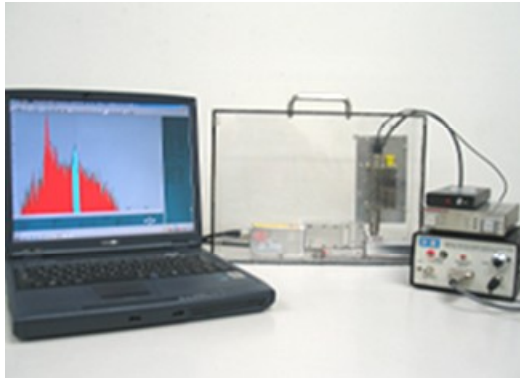
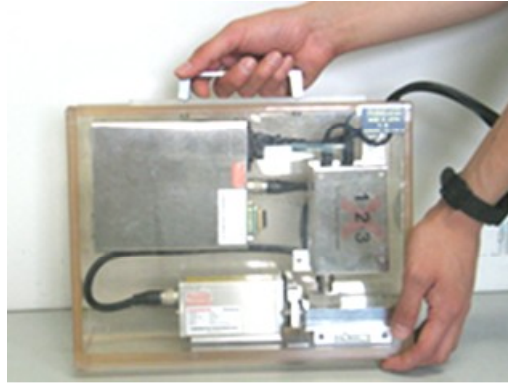


Figure 1.4. Small air-cooled X-ray tube used for a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer. (left) A 9.5 kV X-ray tube (Hamamatsu Photonics Co., Hamamatsu, Japan), and (right) a 40 kV X-ray tube (Moxtek Inc., Orem, UT).

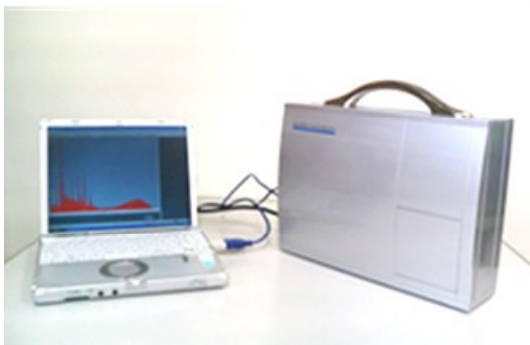
Year: 2006, Detection limit: 3 ng



2007, 1 ng



2008, 0.1 ng



2009, 10 pg

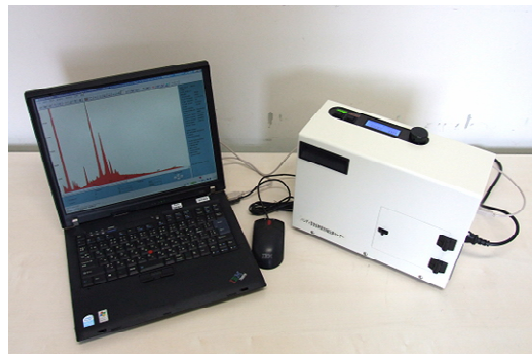


Figure 1.5. Portable total reflection X-ray fluorescence spectrometers.

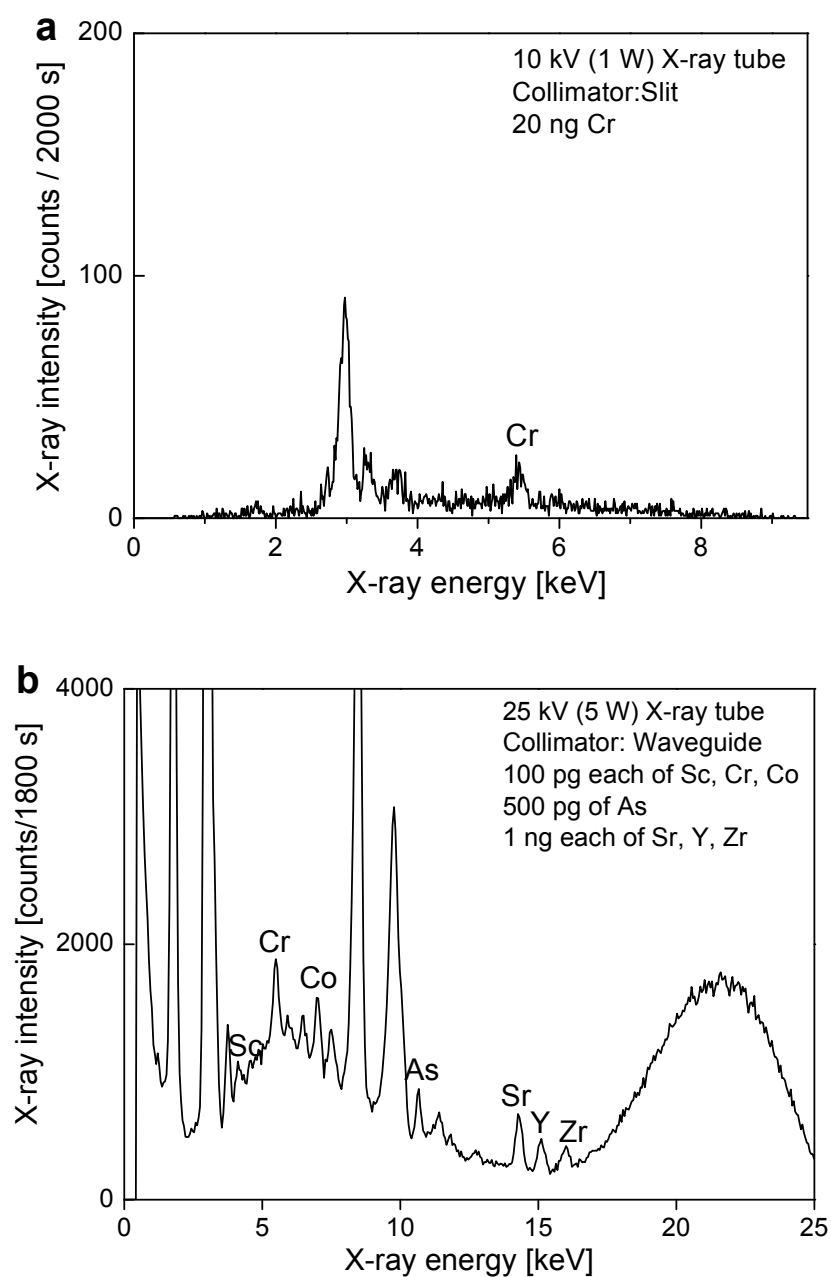


Figure 1.6. Representative total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectra measured by using (a) a portable TXRF spectrometer developed in 2006 and (b) the present portable spectrometer.

2009年(平成21年)2月13日 金曜日

エックス線分析 装置小型軽量化

持ち運び可能な小型軽量の超高感度エックス線分析装置を、京都大学工学研究科の河合潤教授(分析化学)、大学院の国村伸祐さんらのグループが開発し、十二日に発表した。水や土壌に含まれるヒ素やカドミウムなど微量の有害元素の検出や製品の安全性の確認など、さまざまな応用が期待できるといふ。

京大グループ開発

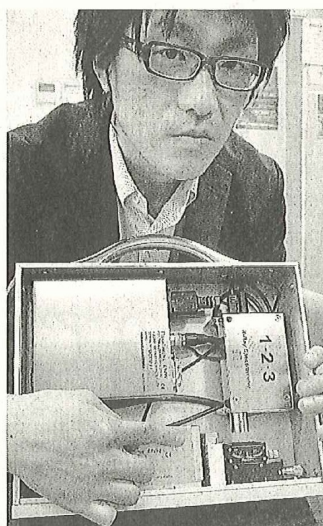
A4サイズ

従来の強力なエックス線を用いる手法ではなく、微量の試料を弱いエックス線で分析する手法を開発した。試料による乱反射がないため、従来の装置と同等の1ppb(十億分の一)以下の濃度でさまざまな元素の検出が可能になった。装置はA4判書類ケース

持ち運び可能

スライズ。従来の一万分の一の出力である1μWのエックス線で水溶液試料にエックス線を当て、試料から生じる蛍光エックス線を分析し、含まれている微量元素を調べ

る。絶対量で三七五ペコは一兆分の一の元素を実際に検出することができた。河合教授は「(大型放射光実験施設)スプリング8は千倍感度がいいが、それに近づけていきたい」と話している。



河合潤京都大教授らが開発した小型軽量のエックス線分析装置

Figure 1.7. A newspaper article about a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer (Kyoto Shimbun, February 13, 2009).

Table 1.1. Detection limits obtained with several X-ray sources.

X-ray source	Detection limit /pg
Synchrotron radiation (Monochromatic)	0.01
Water-cooled 10 kW X-ray tube(Monochromatic)	0.2
Water-cooled 1 kW X-ray tube (Monochromatic)	1
Air-cooled 50 W X-ray tube (Monochromatic)	10
Air-cooled 5 W X-ray tube (Non-monochromatic)	10

本論文の構成

本論文の構成を以下に述べる．

第2章では，ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の装置構成の詳細を述べ，本装置を用いて得られる検出下限および定量結果の正確さおよび精度を評価した．また，環境試料，飲料，生活用品浸出水の微量元素分析への本装置の応用例を示した．

第3章では，入射 X 線のコレリメータとしてレコード盤を用いた屈折レンズを試作し，レコード盤レンズと X 線導波路を使用して得られる分析感度を比較した．

第4章では，ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の高感度化に成功したことを述べた．全反射蛍光 X 線分析では分析感度を改善するために単色化 X 線が従来用いられてきたが，数ワットの X 線管を用いる場合には，入射 X 線を単色化せずに用いる方が分析感度を改善できることを明らかにし，微弱な非単色 X 線を用いるという方法により，シンクロトロン放射光に迫る検出下限をもつハンディー元素分析装置の試作に成功した．また，環境試料，金属材料浸出水，飲料水，生体試料，プラスチック製品浸出水などの微量元素分析への本装置の応用例も示した．

第5章では，本装置の検出下限を更に改善するために最適な測定条件(試料量，入射 X 線の視射角，X 線管の管電圧および管電流)を検討した．

第6章では，本装置を用いて原産国や品種の異なるワインを分析した．ぶどうの品種，土壌，製造工程等の違いに応じてワインに含まれる無機元素の組成が異なるので，含有元素を分析することにより産地や種類を鑑定することができるが，このような目的での本装置の応用可能性を検討した．

第7章では本研究で得られた知見をまとめた．

参考文献

- 1) W. Stenström, Dissertation, Lund (1919).
- 2) A. H. Compton, *Phil. Mag.* **45**, 1121 (1923).
- 3) Y. Yoneda, T. Horiuchi, *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 1069 (1971).
- 4) A. Prange, *Spectrochim. Acta, Part B* **44**, 437 (1989).
- 5) R. Klockenkämper, Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis, Wiley, New York, 1997.
- 6) P. Wobrauschek, *X-ray Spectrom.* **36**, 289 (2007).
- 7) P. Wobrauschek, H. Aiginger, *Anal. Chem.* **47**, 852 (1975).
- 8) J. Knoth, H. Schwenke, *Fresenius'Z. Anal. Chem.* **301**, 7 (1980).
- 9) A. Iida, Y. Gohshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 1543 (1984).
- 10) A. Iida, A. Yoshinaga, K. Sakurai, Y. Gohshi, *Anal. Chem.* **58**, 394 (1986).
- 11) P. Wobrauschek, R. Görgl, P. Kregsamer, C. Streli, S. Pahlke, L. Fabry, M. Haller, A. Knochel, M. Radtke, *Spectrochim. Acta Part B* **52**, 901 (1997).
- 12) L. Ortega, F. Comin, V. Formoso, A. Stierle, *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1064 (1998).
- 13) N. Awaji, S. Ozaki, J. Nishino, S. Noguchi, T. Yamamoto, T. Syoji, M. Yamagami, A. Kobayashi, Y. Hirai, M. Shibata, K. Yamaguchi, K-Y. Liu, S. Kawado, M. Takahashi, S. Yasuami, I. Konomi, S. Kimura, Y. Hirai, M. Hasegawa, S. Komiya, T. Hirose, T. Okajima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1252 (2000).
- 14) P. Pianetta, K. Baur, A. Singh, S. Brennan, J. Kerner, D. Werho, J. Wang, *Thin Solid Films* **373**, 222 (2000).
- 15) C. Streli, G. Pepponi, P. Wobrauschek, N. Zöger, P. Pianetta, K. Baur, S. Pahlke, L. Fabry, C. Mantler, B. Kanngießer, W. Malzer, *Spectrochim. Acta, Part B* **58**, 2105 (2003).
- 16) K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue, N. Yagi, *Anal. Chem.* **74**, 4532 (2002).
- 17) P. Wobrauschek, P. Kregsamer, W. Ladisich, R. Rieder, C. Streli, *Spectrochim. Acta, Part B* **48**, 143 (1993).
- 18) U. Waldschlaeger, *Spectrochim. Acta Part B* **61**, 1115 (2006).
- 19) 河原直樹, 清水雄一郎, 稲葉稔, 神鳥恒夫, 山田隆, 山本勝彦: X線分析の進歩 **38**, 341 (2007).
- 20) R.E. Ayala Jiménez, "Bench top X-ray fluorescence spectrometers based on orthogonal and total reflection geometry for excitation," *Book of Abstracts, European Conference on X-Ray Spectrometry*, Alghero, 2004.

第 2 章

ナノグラムの検出下限をもつ ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置

X 線光学素子として X 線導波路を試作し, 1 W の自然空冷式 X 線管と組み合わせて用いることにより全反射蛍光 X 線分析装置の小型軽量化に成功した. 通常のレントゲン撮影で用いる X 線管のワット数よりも 3 桁低い X 線管から発生する連続 X 線を入射 X 線として用いているが, ng 量のカルシウム, 3d 遷移金属元素, 希土類元素を検出できることを示した. また, 環境試料, 飲料, 生活用品からの浸出水中の微量元素分析への本装置の応用例, 本装置による定量結果の正確さおよび精度, 大型無機分析装置を用いて分析を行う前に試料をスクリーニングする目的での本装置の適用可能性を検討した.

なお, 本章は以下の論文に基づいている.

第 2.2 項 : S. Kunimura, J. Kawai, *Anal. Chem.* **79**, 2593 (2007).

第 2.3 項 : S. Kunimura, D. Watanabe, J. Kawai, *Spectrochim. Acta, Part B* **64**, 288 (2009).

第 2.4 項 : S. Kunimura, J. Kawai, *Powder Diffr.* **23**, 146 (2008).

第 2.5 項 : S. Kunimura, D. Watanabe, J. Kawai, *Proceedings of the 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking 2008*, Gifu, October 6-8, 2008, 481 (2008).

第 2.6 項 : 国村伸祐, 河合潤, 丸茂克美, X 線分析の進歩 **38**, 367 (2007) (S. Kunimura, J. Kawai, K. Marumo, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan* **38**, 367 (2007)).

第 2.7 項 : S. Kunimura, J. Kawai, *Anal. Sci.* **23**, 1185 (2007).

第 2.8 項 : 国村伸祐, 渡辺大輔, 河合潤, 分析化学 **57**, 135 (2008) (S. Kunimura, D. Watanabe, J. Kawai, *Bunseki Kagaku* **57**, 135 (2008)).

2.1. はじめに

全反射蛍光 X 線分析法は, シリコンウエハ表面の汚染元素の分析法として ISO に定められている方法であり, 環境分析などにも応用されている. 1980 年代以降, シンクロトロン放射光が利用されるようになり, モノクロメータと組み合わせて用いることで, fg 量($1 \text{ fg} = 10^{-15} \text{ g}$)¹⁻⁴⁾の元素を分析することが可能にされてきた. その一方で, 2000

年代に入り 40 から 50 W の X 線管をモノクロメータ^{5, 6)}または X 線導波路⁷⁾と組み合わせた卓上型全反射蛍光 X 線分析装置が開発され, pg 量($1 \text{ pg} = 10^{-12} \text{ g}$)の検出下限が達成された.

本章では, X 線導波路と自然空冷式 1 W X 線管を組み合わせることにより全反射蛍光 X 線分析装置の小型化に成功したことを述べる. 全反射蛍光 X 線分析では単色 X 線が従来用いられてきたのに対して, 本装置では連続 X 線を用いているが, ng の元素を検出できることを示した. また, 本装置の応用例として雨水, 土壌浸出水モデル試料, 飲料水, 茶, プラスチック玩具浸出水を測定した. 土壌浸出水モデル試料の測定では, イオンクロマトグラフィで得られた分析結果と比較し, イオンクロマトグラフィーなど他の無機分析法と組み合わせて用いることによってスクリーニングやカラム保護などの目的に本装置を利用できる可能性がある点について指摘した. 飲料水の測定では, 内標準法を用いて得られる定量濃度と認証濃度を比較し本装置による定量結果の正確さおよび精度を検討した.

2.2. ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置

2.2.1. X 線導波路

全反射蛍光 X 線分析では, 通常入射 X 線ビームを高さ数十 μm に絞って用いている. Egorov ら⁸⁾によって提唱されている X 線導波路を試作し, ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置のコリメータとして使用した. 本装置に用いたエゴロフ型 X 線導波路の写真と概略図を Figure 2.1 に示す. この X 線導波路は二枚の平行な平板 X 線全反射ミラー(シリコンウエハ)を用いるものである. 幅 10mm のスリットをもつステンレス製筐体内に配置した二枚のシリコンウエハ間に厚さ 50 μm のタングステンスペーサーを配置し, シリコンウエハ間を X 線の光路とすることにより入射 X 線ビームを高さ 50 μm , 幅 10 mm に絞ることができる. ただし, 筆者が 2007 年 6 月にトレント(イタリア)で開催された全反射蛍光 X 線分析の国際会議(TXRF2007)で口頭発表⁹⁾した時に, Egorov から Egorov 型導波路は入射 X 線を高さ方向にナノメートルスケールに絞るものであり, 本装置に用いた導波路は Egorov 型ではないという指摘を頂いた. 本装置では, X 線導波路を水平に配置しており入射 X 線のコリメータとして用いているが, X 線管から発生する X 線の発散成分の一部はシリコンウエハ上で全反射するので, X 線の反射面を持たない 2 枚の板で構成されるコリメータを用いるよりも光子密度の高い X 線を試料に照射することが可能である(Figure 2.2). 本装置で用いた X 線導波路と同様に, 平行な二枚の平板 X 線全反射ミラーで構成される光学素子として “Double reflector”¹⁰⁾,

“Double reflector collimator”¹¹⁾などと呼ばれているものがある．Cheburkin ら¹²⁾や Sánchez¹³⁾は，全反射ミラーと試料台を一体化させた光学素子を用いることにより全反射蛍光 X 線分析における試料の角度や高さの調整を省略できると報告した．これらは，平行に配置した全反射ミラーの下側を長くし，下側のミラー上に試料を保持するものである．文献^{7, 10-13)}で用いられた光学素子は，X 線の全反射を利用するという点では本装置で用いた X 線導波路と同じである．ただし，これらの光学素子は入射 X 線を平行化するとともに，入射 X 線の高エネルギー成分を除去する目的で通常用いられているが，本装置では入射 X 線の平行化のみを目的として X 線導波路を使用した．

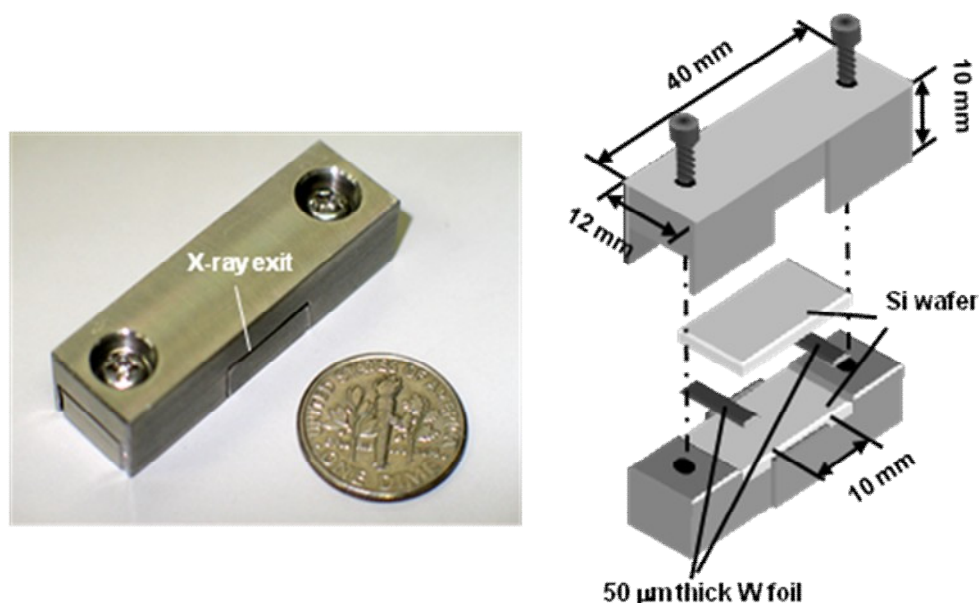


Figure 2.1 Egorovs' waveguide type slit, (left) photo, (right) schematic design. The stainless steel housing had an X-ray beam exit, and it was 10 mm in width. Two 50 μm thick W foils were placed between the Si wafers in order to restrict the incident X-rays to 50 μm in height.

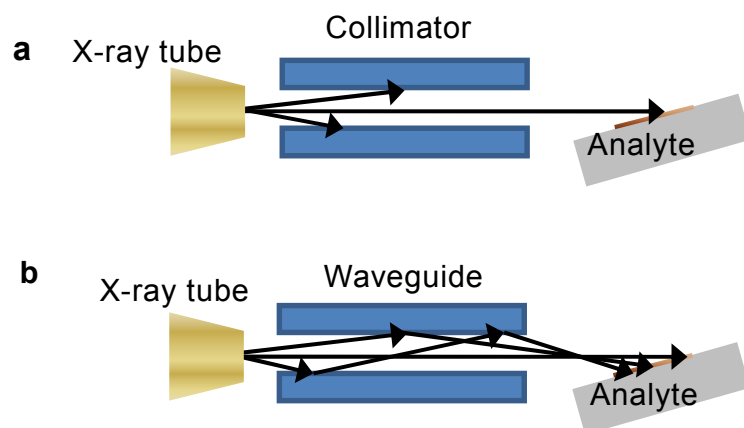


Figure 2.2. A schematic view of total reflection X-ray fluorescence analysis with (a) a double plate collimator or (b) a waveguide.

2.2.2. 装置詳細

長さ 35 mm, 直径 15 mm の自然空冷式タングステンターゲット X 線管(浜松ホトニクス製)を本装置の X 線源として用いた. ターゲット材であるタングステンは X 線出力窓としてのベリリウム窓に蒸着されており, X 線はベリリウム窓から 130° の円錐角で発生する. 管電圧, 管電流がそれぞれ 9.5 kV, 150 μ A の条件で X 線を発生させた. 管電圧が 9.5kV であり, タングステンの L_1 , L_2 , L_3 吸収端エネルギー値はそれぞれ 12.09 keV, 11.54 keV, 10.20 keV なので, この X 線管からタングステン L 特性 X 線は発生しない. また, ベリリウム窓の厚さは 300 μ m であり, ほぼ全てのタングステン M 特性 X 線($M\alpha$ 線: 1.78 keV, $M\beta$ 線: 1.84 keV)はベリリウムに吸収される. したがって, この X 線管を用いる場合には連続 X 線により試料が励起される. この X 線管は, 半導体製造プロセスにおいて電気回路の帯電を防ぐための静電気除去装置として市販されている装置(フォトイオナイザー)¹⁴⁾に用いられているものである. ペルチェ冷却式 Si - PIN フォトダイオード検出器 “X-123” (検出有効面積: 7 mm², 結晶厚さ: 300 μ m)¹⁵⁾ (Amptek 製)を用いて, 蛍光 X 線スペクトルを測定した. この検出器には前置増幅器およびデジタルシグナルプロセッサも収められており, Microsoft Windows コンピューターと検出器を USB で接続することにより測定スペクトルをコンピューター上に読み出すことができる. 直径 3cm, 厚さ 1cm, 反射波面精度 $\lambda/20$ ($\lambda=632.8$ nm) のシグマ光機の石英オブティカルフラットを試料台として用いた. 本装置の写真および模式図を Figure 2.3 に示す. Figure 2.3 に示すように, 発生する X 線からの被曝を防ぐために, 厚さ 0.3mm の鉛板に相当する鉛入りアクリル板でアタッシュケースを製作し, その内

部に X 線管，X 線導波路，検出器，試料を配置した．試料中心と検出器間の距離は約 2mm とした．また，測定は空気中で行った．

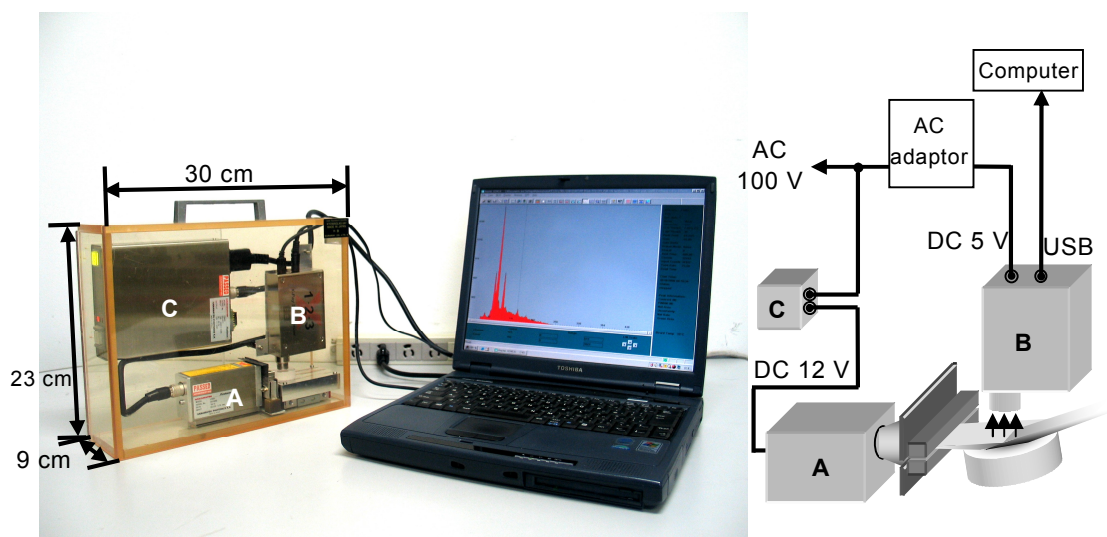


Figure 2.3. A portable TXRF spectrometer, (left) photo, (right) schematic view. (A) X-ray tube to which the high voltage (9.5 kV) is applied, (B) Si PIN photodiode Detector, (C) switch box for the control of X-ray tube. The size of the box was 23 cm (height) x 30 cm (width) x 9 cm (length).

2.2.3. 測定例

入射 X 線の試料に対する視射角(ϕ)を 0.13° および 0.27° として測定した 10 ng のクロム標準試料の蛍光 X 線スペクトル例, および視射角を 0.13° として測定した超純水を石英オプティカルフラットに滴下乾燥した試料(ブランク試料)の蛍光 X 線スペクトル例を Figure.2.4 に示す．測定したクロム標準試料は，原子吸光分光分析用の 1000 ppm クロム標準溶液を超純水で希釈して 0.5 ppm に調整し，20 μ L を石英オプティカルフラットに滴下乾燥したものである．Figures 2.4a と 2.4b に示すように，本装置を用いて 10 ng のクロムを検出することができた．クロム標準溶液中には $K_2Cr_2O_7$ が含まれていたもので，カリウムが検出された．Figures 2.4a-c に示すように，石英オプティカルフラット

由来のケイ素が検出された．また，空気中に約 0.9 %含まれるアルゴンも検出された．本装置で用いた X 線管から発生する X 線の最大エネルギーは 9.5 keV であり，9.5 keV の X 線における石英オプティカルフラット上での全反射臨界角度^{*}は 0.20°である．また，X 線エネルギーが低くなるにつれて全反射臨界角度は大きくなる．一方，0.27°の時の全反射臨界エネルギーは 7.0 keV であり，それ以上のエネルギーをもつ X 線は全反射せずに散乱する．したがって，Figure 2.4b に示すように，0.27°の時には散乱 X 線強度の増加により，7.0 keV 付近を頂上としたバックグラウンドの“こぶ”が現れた．また，0.27°の時には Cr K α 線(5.4 keV)と同じエネルギーをもつ入射 X 線は全反射するはずであるが，Figures 2.4a と 2.4b に示すように Cr K α 線のバックグラウンド強度は 0.13°の時よりも増加した．これは，入射 X 線が完全に平行ではなく，Cr K α 線(5.41 keV)と同じエネルギーをもつ入射 X 線の一部が全反射していなかったためであると考えられる．視射角が 0.13°の時には，0.27°の時と比較して Cr K α 線の信号対バックグラウンド強度比が 5 倍に増大し，分析感度を改善することができた．Figure 2.4a から得られるクロムの検出下限は 1 ng，または 10^{13} atoms/cm²であった．また，これらの検出下限を水溶液中での濃度に換算すると 70 ppb (10^{-9} g/g)であった．検出下限は以下の式を用いて計算した．

$$Detection\ limit = \frac{3m}{I_{Net}} \sqrt{\frac{I_{BG}}{t}} \quad (2-1),$$

ここで， m は元素の量 (ng)， I_{Net} は蛍光 X 線面積強度 (counts/s)， I_{BG} はバックグラウンド強度 (counts/s)， t は測定時間 (s) である．蛍光 X 線分析線のスペクトルの両端を直線で結び，直線の下側をバックグラウンドとし，蛍光 X 線面積強度およびバックグラウンド強度を計算した．

^{*}物質による X 線の吸収の影響を無視すれば，全反射臨界角 α_{crit} は以下の近似式で表わされる．

$$\alpha_{crit} \approx \sqrt{2\delta},$$

ここで， δ は X 線の複素屈折率の実部の 1 からのずれを表す．

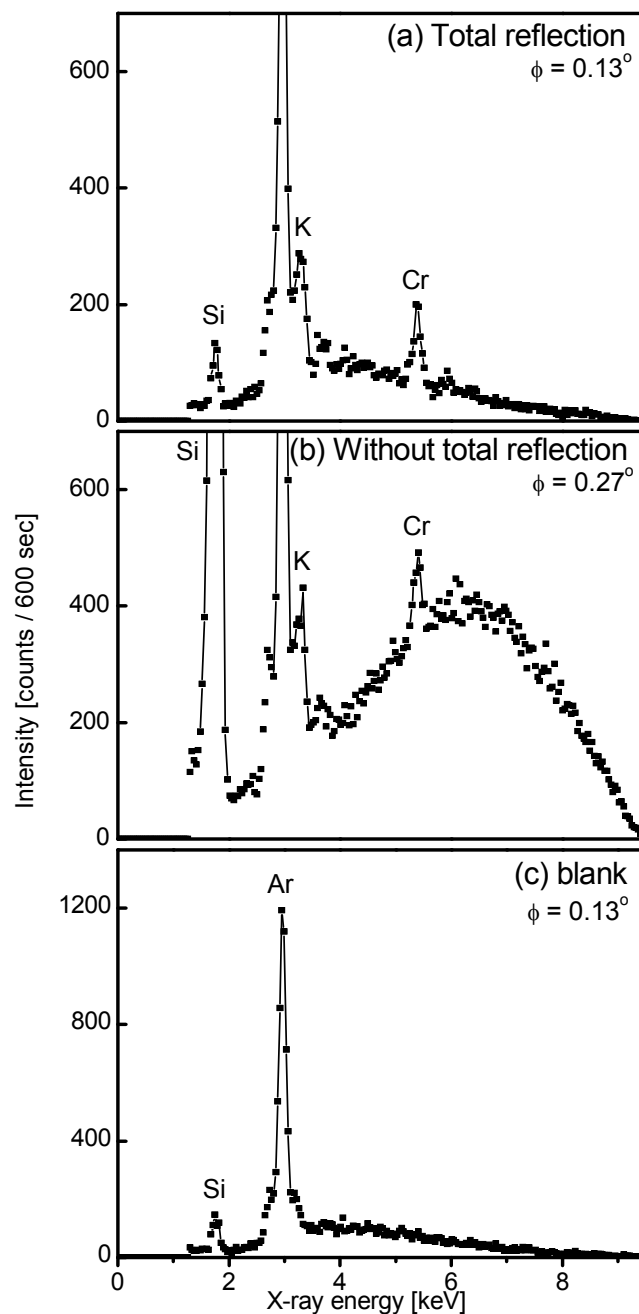


Figure 2.4. Measured representative spectra for 10 ng Cr dry residue at glancing angles (ϕ) of (a) 0.13° and (b) 0.27° . (c) Measured spectrum for blank ultra pure water at glancing angle 0.13° . All the spectra were measured for 600 s each (real time). The dead time was negligibly small because the integrated count rate at maximum was less than 250 counts/s.

Cr と Si K α 線面積強度の視射角依存性を Figure 2.5 に示す. 表面に付着している試料から発生する蛍光 X 線の強度の視射角依存性を測定することにより, 試料の厚さを調べることができる. Figure 2.5 に示すように Cr K α 線の面積強度は視射角 0.20°辺りで最も強くなった. また, 視射角が 0°に近づくにつれて, Cr K α 線の面積強度は 0 に近づき, 0.20°を越えると徐々に減少していった. 全反射臨界角度付近で蛍光 X 線強度が最大になるような視射角依存性が現れたので, 測定した試料の厚さは 100 nm 以下¹⁶⁾であったと考えられる. Si K α 線の面積強度は視射角が大きくなるにつれて強くなった. これは, 視射角が大きくなるにつれて X 線の石英オプティカルフラット上での反射率が減少し, 侵入深さが深くなったためである. 特に, 視射角が 9.5 keV の X 線の全反射臨界角 0.20°辺りを境界として Si K α 線の面積強度は急上昇した.

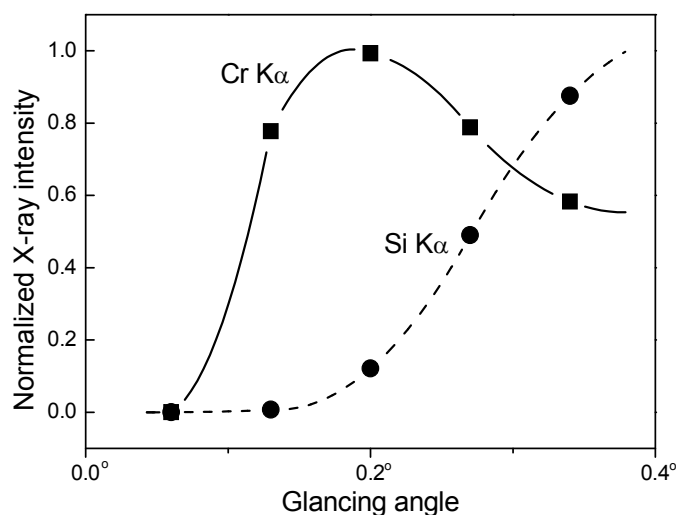


Figure 2.5. Measured angle dependence of (■) Cr and (●) Si K α X-ray intensities. The net intensities of Cr and Si K α peaks were measured at the glancing angles of 0.06°, 0.13°, 0.20°, 0.27° and 0.34°.

入射 X 線の試料に対する視射角を 0.13°として測定した 67 ng のカルシウム, それぞれ 6 ng のクロム, 鉄および顕微鏡用スライドガラスの全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 2.6 に示す. Ca, Cr, Fe を含む試料は, 3.3 ppm カルシウム, 0.3 ppm クロム, 0.3 ppm 鉄の混合標準溶液 20 μ L を滴下乾燥したものである. Figure 2.6a に示すように, クロムと同様に ng 量の鉄やカルシウムを検出することができた. また, カルシウム標準溶液中に塩酸が含まれていたため, 塩素も検出することができた. Figure 2.6b に示すように, 鉄, カルシウム, およびすずがスライドガラスから検出された. すずは,

平板ガラスの製造過程において用いられた溶融すず由来と考えられる。スライドガラスの表面は石英オプティカルフラットよりも粗いので、入射 X 線の散乱を増加させた。したがって、Figures 2.6a と 2.6b に示すように、スライドガラスのスペクトルのバックグラウンド強度は、石英オプティカルフラットを用いて測定した試料よりも強かった。しかし、例えば、5.2 keV でのバックグラウンド強度を比較すると、スライドガラスのスペクトルのバックグラウンド強度は約 1.5 倍に増加した程度であった。リガクが開発した卓上型全反射蛍光 X 線分析装置⁶⁾では、試料台としてスライドガラスが用いられているが、Figure 2.6b で得られた結果から、本装置においても石英オプティカルフラットほどの高平坦面を持たないスライドガラスを試料台として用いても十分に微量元素を検出可能なことを確認できた。

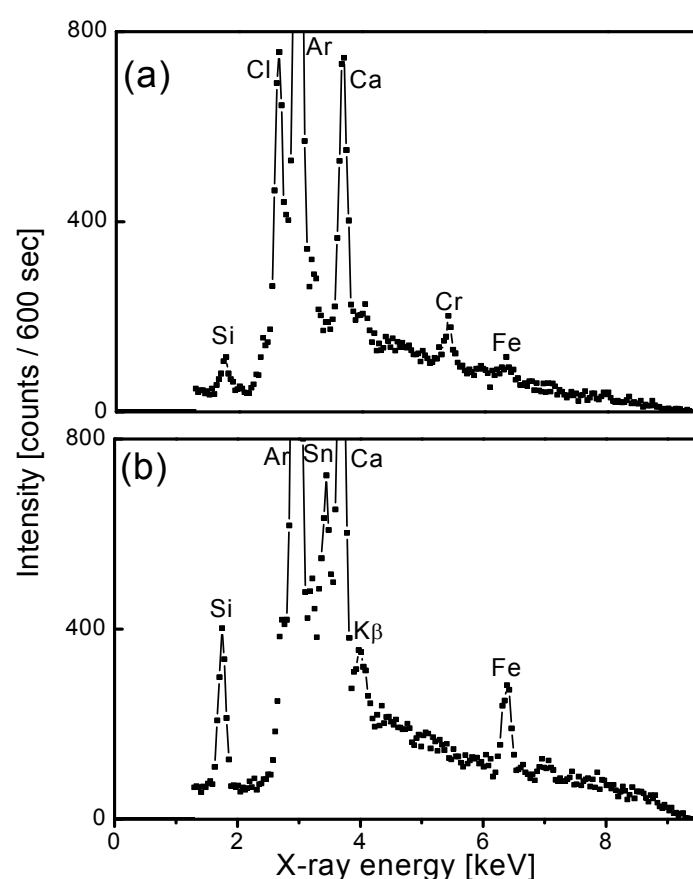


Figure 2.6. Measured spectra of (a) a dry residue containing 67 ng Ca, 6 ng Cr and 6 ng Fe and (b) a glass slide for microscopes.

2.3. 希薄溶液中の複数元素の高感度同時分析のために最適な視射角の検討

視射角 0.06° , 0.13° , 0.20° , 0.27° , 0.34° の条件で測定したそれぞれ 8 ng の Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe および 24 ng の Ni を含む混合標準試料の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 2.7 に示す. 測定試料は, それぞれ 0.1 ppm の Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe および 0.3 ppm の Ni を含む混合標準溶液 40 μ L の滴下乾燥を 2 回繰り返したものである. それぞれ 1000 ppm の標準溶液(Sc 標準溶液は 100 ppm)を混合し, 超純水で希釈することにより混合標準溶液を調整した. Figure 2.7 に示すように, 視射角 0.13° の条件で測定した時に, それぞれ ng 量の Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni を検出することができた. 本装置で用いた X 線管から発生する連続 X 線の最大エネルギーは 9.5 keV であり, Ni K 吸収端エネルギー(8.3 keV)よりも高いエネルギー領域の X 線強度が弱かったので, 本装置によるニッケルの励起効率は他の 3d 遷移金属元素やカルシウムよりも低かった. したがって, 試料中のニッケルの量が他の元素よりも多かったにも関わらず, Ni K α 線強度が他の元素よりも弱かった. X 線エネルギーが高くなるにつれて全反射臨界角度は小さくなるので, Figure 2.7 に示すように視射角が大きくなるにつれて蛍光 X 線スペクトルの高エネルギー側のバックグラウンドから順に増加していった. バックグラウンドが増加したために, 視射角が 0.34° の時には Mn, Fe, Ni, 0.27° の時には Fe, Ni を検出できなくなった. 視射角が 0.20° の時には 9.5 keV までの X 線が全反射するはずであるが, Figure 2.7 に示すように 0.20° で測定した時にはスペクトルの 7 keV 以上の領域にバックグラウンドの“こぶ”が現れ, Ni を検出できなくなった. 入射 X 線が完全に平行ではなくある角度で発散しており, 7 keV 以上のエネルギーをもつ入射 X 線が全反射していなかったためであると考えられる. すなわち, 一部の X 線が 7 keV の X 線の全反射臨界角度(0.27°)以上の角度で入射していたと考えられる. 視射角が 0.06° の条件で得られた Ca, Sc, Ti, V K α 線の面積強度(counts/s)は 0.13° の条件で得られたものよりも 1 桁弱かった. また, 0.06° の時には, Cr, Mn, Fe, Ni を検出することができなかった. 全反射蛍光 X 線分析では, 入射 X 線と反射 X 線の干渉により形成される定在波¹⁷⁾により試料が励起されるが, 定在波強度は視射角に応じて変化する. この結果は, 0.13° の時に試料内で形成された定在波の強度が 0.06° の時よりも強かったことを示す. また, チタンとバナジウムの標準溶液は硫酸を含んでいたため, 試料から硫黄が検出された. それぞれの視射角で測定したスペクトルから得られた各元素の検出下限を Figure 2.8 に示す. Figure 2.7 では, 隣接元素(本項では原子番号が一つ小さい元素)の K β 線が対象元素の K α 線に重なっていたと考えられる. しかし, 測定試料中に含まれる元素の量は ng 量と少なかったため, Figure 2.7 に示すように鉄やニッケルの K β 線は検出されておらず, 他元素から発生した K β 線も K α 線強度

に比べれば十分に弱かったと考えられる。したがって、本項では各元素の $K\alpha$ 線面積強度を算出する際に $K\beta$ 線の重なりの影響は考慮しなかった。Figure 2.8 に示すように、Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni の検出下限は視射角 0.13° で測定した時に最も良かった。例えばスカンジウム、ニッケルの検出下限はそれぞれ 0.8 ng, 10 ng であった。 0.13° の測定で得られた鉄の検出下限は、 0.20° で測定した時よりも少し高かったが、二つの条件で得られた検出下限はともに約 2 ng であった。以上のように、複数の微量元素を同時に分析するために最適な視射角は 0.13° 辺りであった。本装置では微弱 X 線源から発生する連続 X 線を用いているが、X 線管から発生する全ての X 線が全反射する視射角 (0.13°) で試料を測定することによりスペクトルのバックグラウンドを減少させ、サブ ppm 濃度の元素全てを検出することができた。試料残渣の厚さなどが変われば、視射角の最適値も変わるが、それぞれの試料において最適な視射角で測定すれば、微弱な連続 X 線も微量元素の同時分析のために有効なことがわかった。

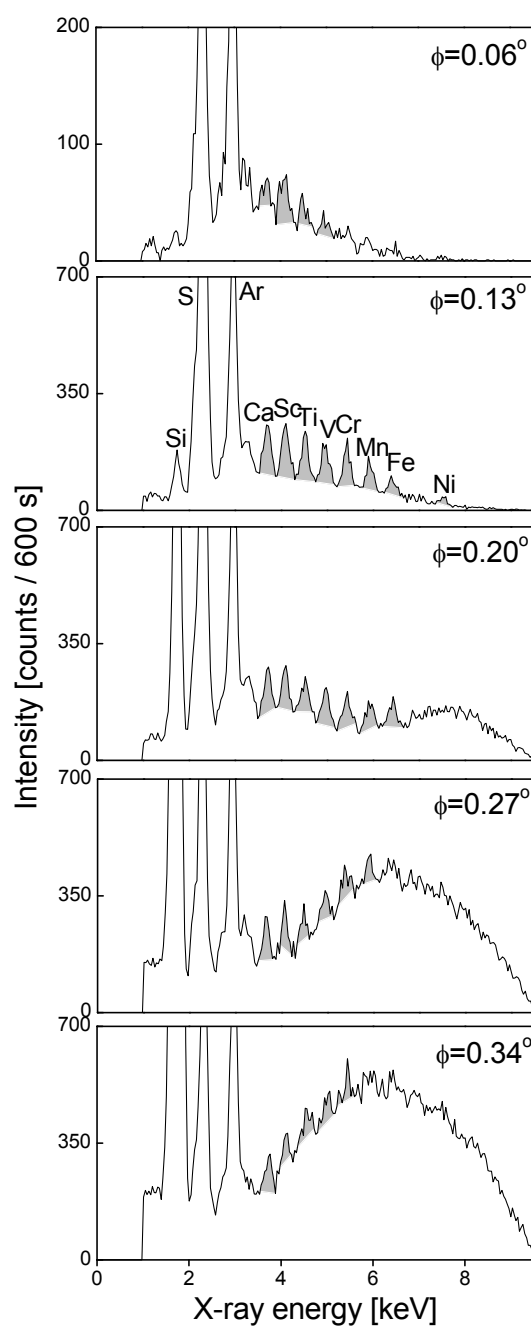


Figure 2.7. Representative measured X-ray fluorescence spectra of an analyte containing 8 ng each of Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, and Fe and 24 ng of Ni at glancing angles (ϕ) of 0.06°, 0.13°, 0.20°, 0.27°, and 0.34°. The measurements were performed in air for 600 s.

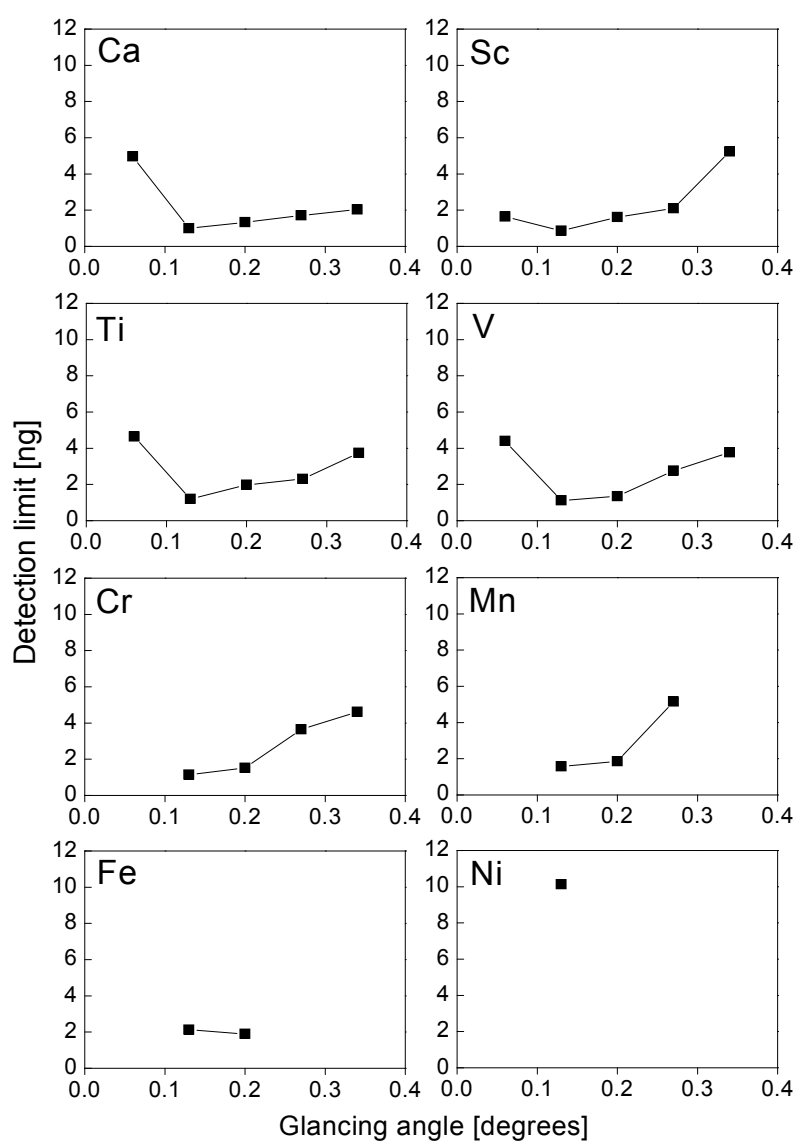


Figure 2.8. Detection limits for Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, and Ni at the glancing angles of 0.06°, 0.13°, 0.20°, 0.27°, and 0.34°.

2.4. X線導波路のスリットサイズの変化により得られるスペクトルの比較, L線励起による希土類元素の測定例および雨滴の分析例

X線導波路を構成している二枚のシリコンウエハの間隔をそれぞれ 15, 50, 100 μm に変えて測定したそれぞれ 4 ng の Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe および 12 ng の Ni を含む混合標準試料の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 2.9 に示す. 混合標準試料は, それぞれ 0.1 ppm の Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe および 0.3 ppm の Ni を含む混合標準溶液 40 μL を滴下乾燥したものである. それぞれ 1000 ppm の標準溶液(Sc 標準溶液は 100 ppm)を混合し, 超純水で希釈することにより混合標準溶液を調整した. また, 入射 X 線の視射角は 0.13° とした. 試料乾燥残渣の直径は約 1 mm であり, 視射角が 0.13° の条件で測定する時には, 入射 X 線の高さ方向のビームサイズが 15, 50, 100 μm のいずれの場合でも乾燥残渣の全領域が照射された. Figure 2.9 に示すように, いずれのビームサイズを用いても, ng 量の各元素を検出することができた. また, チタンおよびバナジウム 1000 ppm 標準溶液はそれぞれ 1.25, 0.45 mol/L の硫酸を含んでいたもので, 硫黄が検出された. 試料乾燥残渣中には 218 ng の硫黄が含まれていたと算出した. X線導波路のシリコンウエハの間隔が大きくなるにつれて X 線の取り込み角が大きくなる. 取り込み角が大きくなるにつれてシリコンウエハ間を通過する X 線の角度発散も大きくなるので, Figure 2.9 に示すように, 入射 X 線のビームサイズが大きくなるにつれてバックグラウンドが高くなった. 一方, X 線の取り込み角が大きくなるにつれて, X線導波路のシリコンウエハ上で全反射する X 線が増加する. X線導波路のシリコンウエハ間を通過する X 線とともにこの反射 X 線も試料の励起に寄与するので, 反射 X 線が増加するにつれて試料に照射される X 線光子密度が高くなる. したがって, 入射 X 線ビームの高さ方向のサイズが 15, 50, 100 μm のいずれの場合でも混合標準試料の全領域が照射されていたが, Figure 2.9 に示すように入射 X 線ビームサイズが大きくなるにつれて試料残渣から発生する蛍光 X 線面積強度が強くなった. 三つの異なるビームサイズでの測定により得られた各元素の蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド強度比を Figure 2.10 に示す. ビームを細く絞るにつれて X 線光子密度が低くなるために蛍光 X 線強度は減少したが, 入射 X 線の平行性が良くなり試料や試料台からの散乱 X 線が減少したので, Figure 2.10 に示すように, 入射 X 線ビームサイズが細くなるにつれて信号対バックグラウンド強度比は増加した. 以上のように, X線導波路を用いて入射 X 線ビームサイズを変えることにより元素の励起効率や X 線ビームの平行性が変わったが, いずれのサイズをもつ入射 X 線を用いても試料に ng 量含まれる元素を検出することができた.

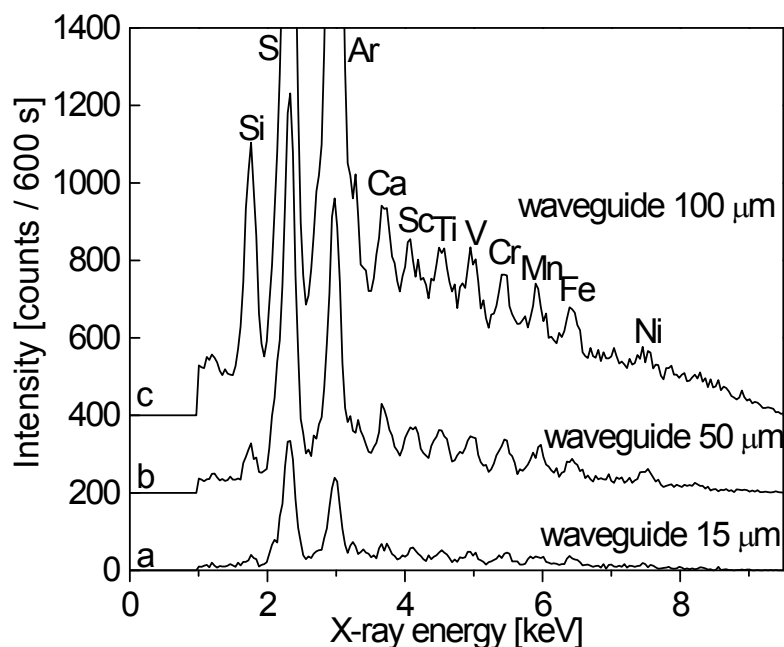


Figure 2.9. Representative total reflection X-ray fluorescence spectra of an analyte containing 4ng each of Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, and Fe and 12 ng of Ni measured by the incident X-ray beam of which size was restricted to be (a) 15, (b) 50, and (c) 100 μm in height.

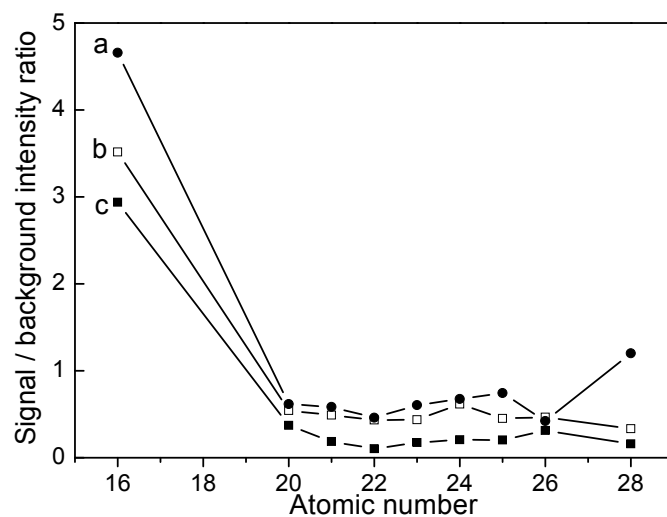


Figure 2.10. The signal to background ratio obtained with the incident X-ray beam of which size was (a) 15, (b) 50, and (c) 100 μm in height.

それぞれ 10 ng の Sb, Sc, La, 20 ng の Nd, 40 ng の Eu, 100 ng の Tb, 200 ng の Er, Yb 混合標準試料, および何も滴下していない石英オプティカルフラットの全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 2.11 に示す. 混合標準試料は, それぞれ 0.5 ppm の Sb, Sc, La, 1 ppm の Nd, 2 ppm の Eu, 5 ppm の Tb, それぞれ 10 ppm の Er, Yb を含む混合標準溶液 20 μ L を滴下乾燥したものである. Figure 2.11a に示すように, L 線励起を用いることにより, それぞれ ng 量含まれる Sb, La, Nd, Eu, Tb, Er を検出することができた. 一方, 200 ng のイッテルビウムは検出されなかった. これは, 本装置によるイッテルビウムの検出下限が 200 ng 以上であったためである.

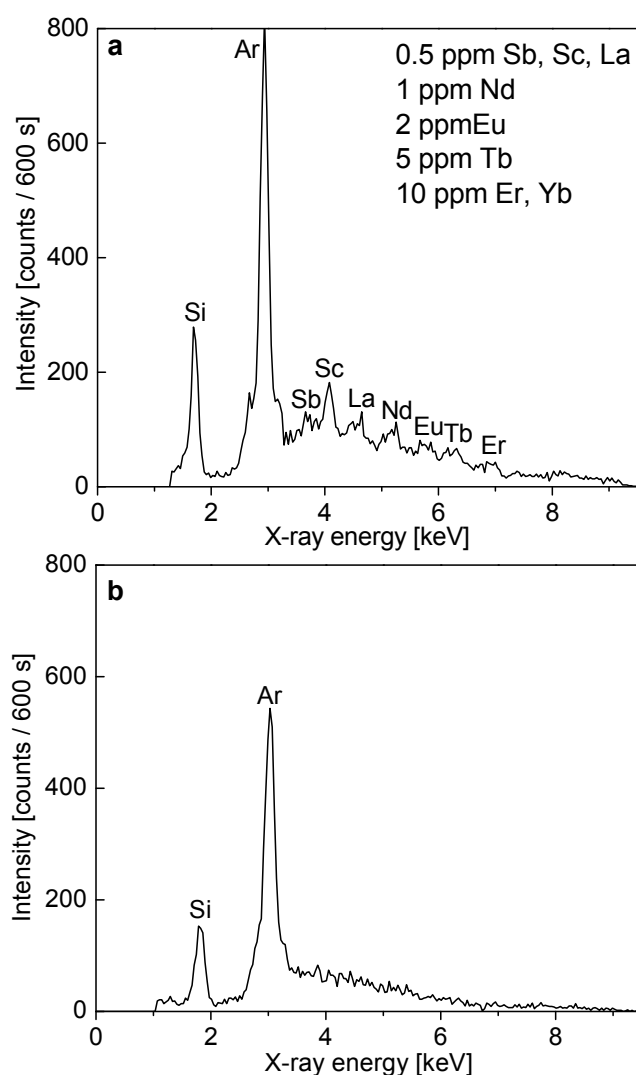


Figure 2.11. Representative total reflection X-ray fluorescence spectra of (a) an analyte containing 10 ng each of Sb, Sc, La, 20 ng of Nd, 40 ng of Eu, 100 ng of Tb, and 200 ng each of Er and Yb and (b) a blank optical flat.

ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を用いて得られる各元素の相対感度係数を Figure 2.12 に示す. S, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni の相対感度係数は Figure 2.9b から得たものであり, Sb, La, Eu, Tb, Er, Yb は Figure 2.11a から得たものである. 各元素の相対感度係数は以下の式を用いて導出した.

$$S_i = S_{rf} \left(\frac{C_{rf} I_i}{C_i I_{rf}} \right) \quad (2-2),$$

ここで, S_i , S_{rf} , I_i , I_{rf} , C_i , C_{rf} は, 検出元素 i と内標準元素 rf の相対感度係数, 蛍光 X 線面積強度(counts/s), 濃度(ppm)である. スカンジウムを 1 とした. Figure 2.12 に示すように, K 線励起ではカルシウムが最も高く, L 線励起ではランタンが最も高かった.

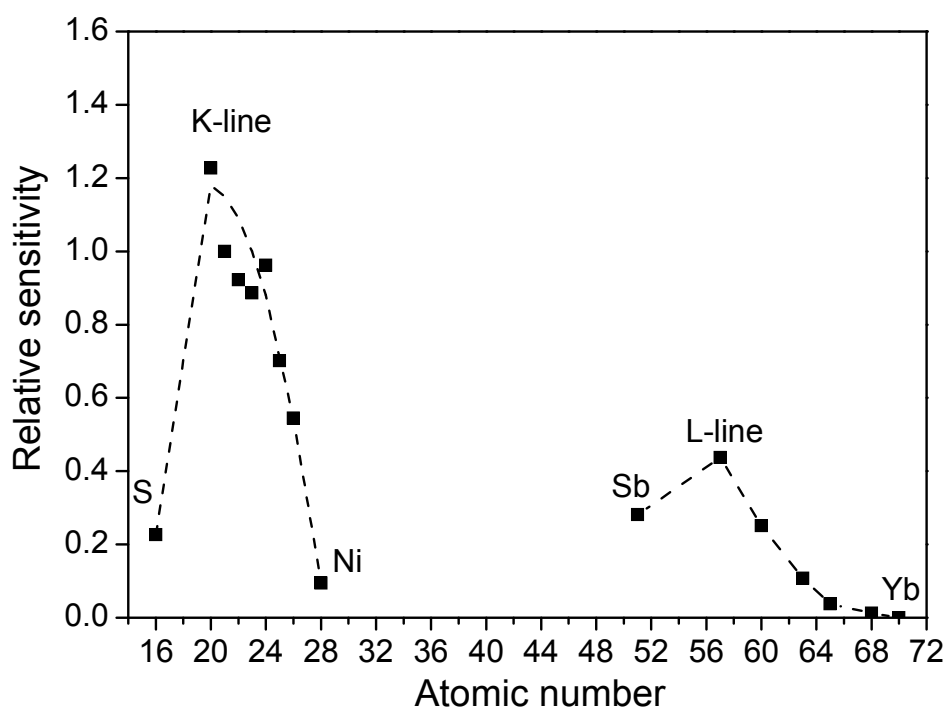


Figure 2.12. The relative sensitivities for elements measured by the portable spectrometer.

雨滴の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 2.13 に示す。測定試料は、雨水と 100 ppm ネオジム標準溶液を 9:1 の割合で混合した溶液 20 μ L を滴下乾燥したものである。検出元素を定量するために、内標準元素としてネオジムを添加し、式(2-2)を用いて定量した。ネオジムのクラーク数は 0.0022 % であり試料に含まれている可能性が低いので、内標準元素としてネオジムは最適な元素の一つである。Figure 2.13 に示すように、硫黄とカルシウムが検出され、内標準法を用いて得た硫黄とカルシウムの定量濃度はそれぞれ 0.8 ppm, 0.2 ppm であった。

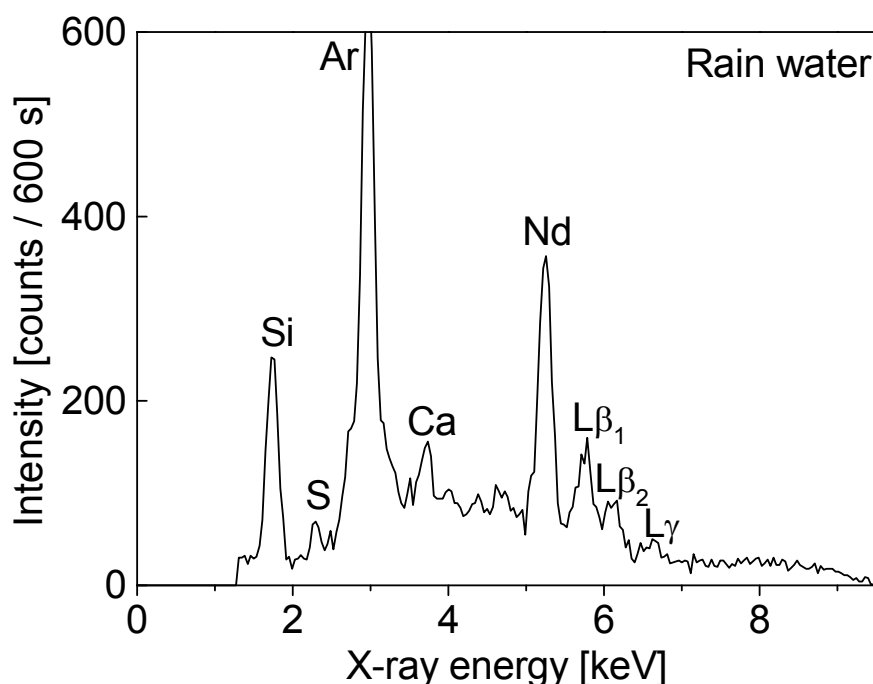


Figure 2.13. A representative total reflection X-ray fluorescence spectrum of rain water.

2.5. 積算時間と検出下限の関係

積算時間15000, 3600, 600秒間で測定した4 ngのクロムの全反射蛍光X線スペクトル例をFigure 2.14に示す。測定試料は、0.2 ppmのクロム標準溶液10 μ Lの滴下乾燥を2回繰り返したものである。Figure 2.14に示すように、それぞれの積算時間でng量のクロムを検出することができた。本装置を用いて得られたクロムの検出下限と積算時間の関係をFigure 2.15に示す。Figure 2.15に示すように、積算時間を長くするにつれて検出下限を改善することができ、15000秒間まで積算時間を長くすることにより、検出下限を0.1 ngにまで改善することができた。

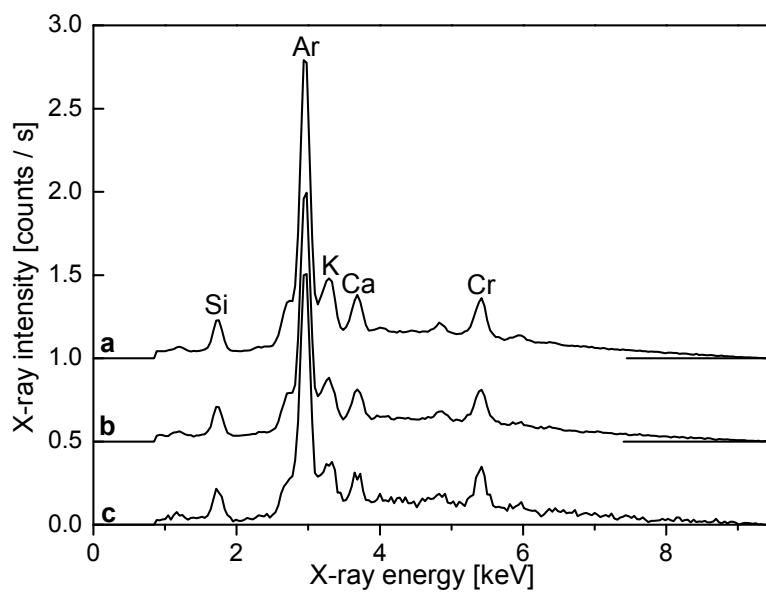


Figure 2.14. Total reflection X-ray fluorescence spectra of a dry residue containing 4 ng of Cr measured for (a) 15000, (b) 3600, and (c) 600 s.

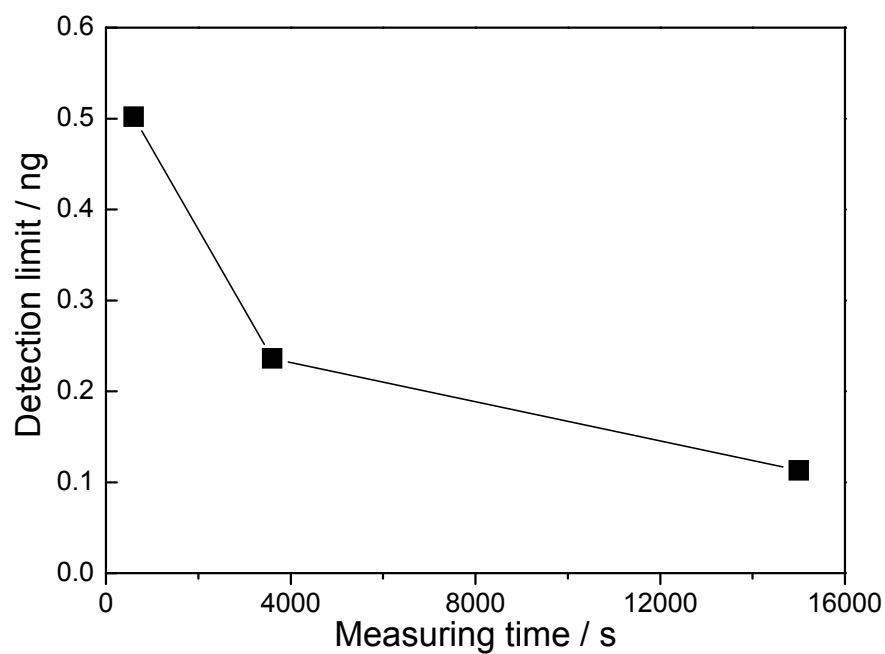


Figure 2.15. Relationship between a Cr detection limit and measuring time.

2.6. イオンクロマトグラフィーによる分析結果との比較および大型無機分析装置への本装置の組み込み可能性の検討

各土壌浸出水のモデル試料 (試料 A, B) 20 μL を滴下乾燥し, 測定試料とした. あらかじめイオンクロマトグラフィーによって測定された試料 A, B の結果を Table 2.1 に示す. 本装置(本編第 2.2 項参照)を用いて測定した試料 A, B と何も滴下していない石英オプティカルフラットの全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 2.16 に示す. 空气中に約 0.9 %含まれる Ar を内標準元素とし, 各スペクトルを Ar K α 線ピーク強度 (2.96 keV におけるカウント数)で規格化した. 試料 A のスペクトルにおいて, 数 ppm の Ca, K, Cl, S が検出された. 試料 B のスペクトルで Ca と S は検出されたが, 試料 A より約 7 倍高濃度のカリウムと約 2 倍高濃度の塩素は検出されなかった. 試料 B の S と Ca の濃度比は試料 A の約 29 倍であり, S と Ca の K α ピーク強度比は試料 K の約 18 倍であった. 以上のように, アルゴンを内標準元素として用いれば, 濃度のオーダーを見積もることは可能なことがわかった. SO_4^{2-} の濃度が高いときにはカチオンが硫酸塩形成に消費されるため, Cl $^-$ は試料作製時に揮発しやすくなる可能性がある. 試料 B で塩素が検出できなかった原因と考えられる. 試料 B のカリウムが検出されなかった原因はイオンクロマトグラフィーの分析結果が悪いのか, 全反射蛍光 X 線分析に問題があったのか明らかではない. イオンクロマトグラフィーを用いて高濃度の元素を含む溶液を測定する際にはカラムが詰まるといった問題が起こりうるが, 本装置ではこのような試料を測定しても装置が壊れるという問題は起こらない(あまり高濃度すぎると検出器が飽和する可能性はあるが, 検出器と試料間の距離を離せば検出器の飽和を防ぐことができる). また, 本装置は元素濃度のオーダーを見積もることができるので, イオンクロマトグラフィーなど他無機分析装置を用いて精度の高い分析をする前に試料を選別(スクリーニング)する目的で本装置を適用可能である. また, 装置自体も小型であるために他無機分析装置と一体化することによって実用化装置とすることが可能と考えられる.

Table 2.1. Concentrations (ppm) of calcium, potassium, chlorine and sulfur in samples A and B.

	Ca $^{2+}$	K $^+$	Cl $^-$	SO $_4^{2-}$
Sample A	2.38	1.38	6.02	10.25
Sample B	5.90	10.30	13.00	731.40

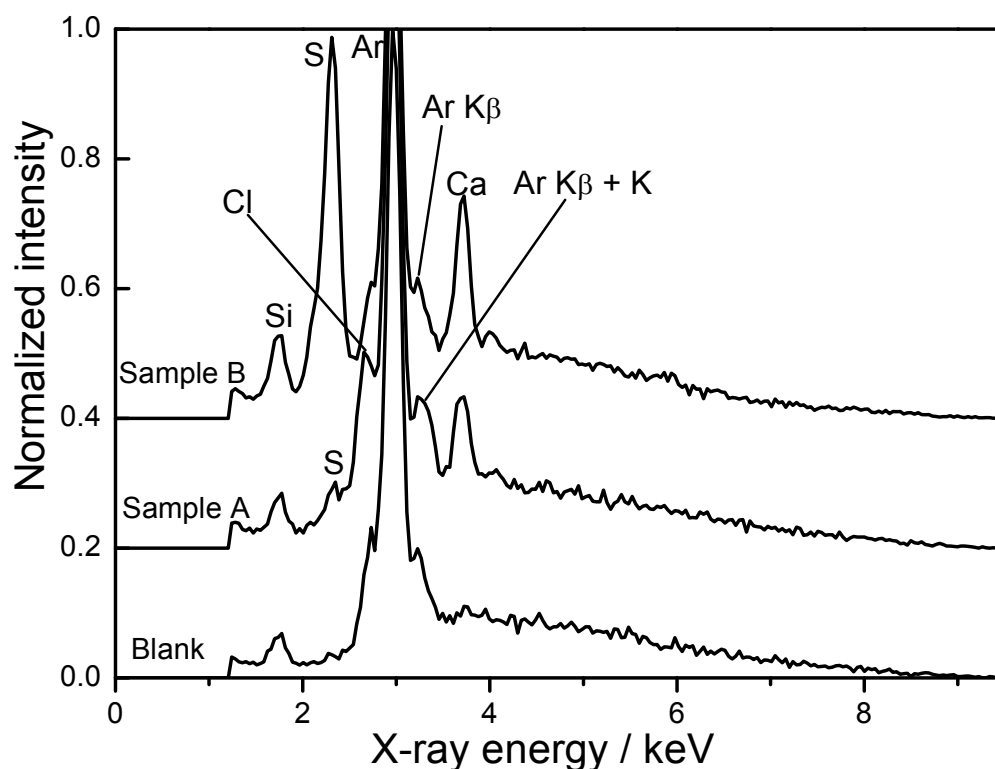


Figure 2.16. Representative measured total reflection X-ray fluorescence spectra of leaching test solutions of soils (samples A, B), and a blank quartz optical flat. The measurements were performed in air for 600 s.

2.7. 飲料水への応用

2.7.1. 分析感度改善のための試料滴下法の検討

2.7.1.1. 実験

ハンディー全反射蛍光X線分析装置の詳細は第2.2項に示したが、その概略を以下に述べる。X線源として9.5 kV X線管を用いた。X線導波路を用いて入射X線を垂直方向に50 μm 、水平方向に1 cmに絞り、試料に照射した。反射波面精度 $\lambda / 20$ ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)の石英オプティカルフラットを試料台として用いた。検出器としてSi-PIN フォトダイ

オード検出器”XR-100CR”(検出有効面積：7mm²，結晶厚さ：300 μm) (Amptek製) を用いた．増幅器”PX2CR”(Amptek)を用いて検出器からの信号を増幅し，マルチチャンネルアナライザー”MCA8000A”(Amptek)を用いてX線をエネルギー毎に512チャンネルで選別した．計数するチャンネルの下限値を40チャンネルとし，1 keV以上のエネルギーをもつX線を計数した．試料台に対する入射X線の視射角を0.13°とし試料を測定した．視射角が0.13°の時にける入射X線ビームの照射範囲は，2 cm (長さ) x 1 cm (幅)であった．市販のペットボトル飲料水を測定試料とした．測定した飲料水は富士山麓天然水由来であり，62 ppb (μg/L)のバナジウム，7.5 ppm (mg/L)のカルシウム，1 ppmのカリウム (これらはボトルに記載されていた認証値)を含んでいた．測定試料は以下の2つの方法で作製した．

1. 120 μLの試料を滴下乾燥した (試料C)．この時の試料乾燥残渣の直径は約17 mmであった．
2. 20 μLの試料の滴下乾燥を6回繰り返した (試料D)．この時の試料乾燥残渣の直径は約7 mmであった．

2.7.1.2. 測定例

試料C，Dと何も滴下していない試料台(石英オプティカルフラット)の全反射蛍光X線スペクトル例をFigure 2.17に示す．試料C，Dの残渣面積はともに検出器有効面積(7 mm²)よりも大きく，試料Cの残渣面積は試料Dよりも大きかった．検出器の有効面積が試料の乾燥残渣よりも小さい場合には，検出器直下にある残渣領域から発生する蛍光X線ほど検出されやすく，検出器から離れた領域から発生する蛍光X線は検出されにくくなる．試料Cでは試料Dよりも広い範囲から蛍光X線が発生し，検出器に入りにくいまたは入らない蛍光X線が試料Dよりも多かった．したがって，Figure 2.17bではバナジウムが検出されたが，Figure 2.17aでは検出されなかった．用いる試料量が同じ場合には，滴下乾燥を数回に分ける方が全量を一度に滴下乾燥するよりも乾燥残渣面積を小さくできるので，分析感度を改善できることがわかった．カルシウムとカリウムは，乾燥残渣の面積によらず検出されたが，これらの蛍光X線強度は残渣面積が小さい時に強くなった．また，飲料水から硫黄と塩素が検出された．入射X線の照射面積が同じ場合には，照射面積内に含まれる試料の量が多くなるほど試料残渣からのX線の散乱が強くなる．また検出される散乱X線が強くなるにつれてスペクトルのバックグラウンドは高くなるので，Figure 2.17bのスペクトルのバックグラウンドはFigure 2.17aよりも高くなった．

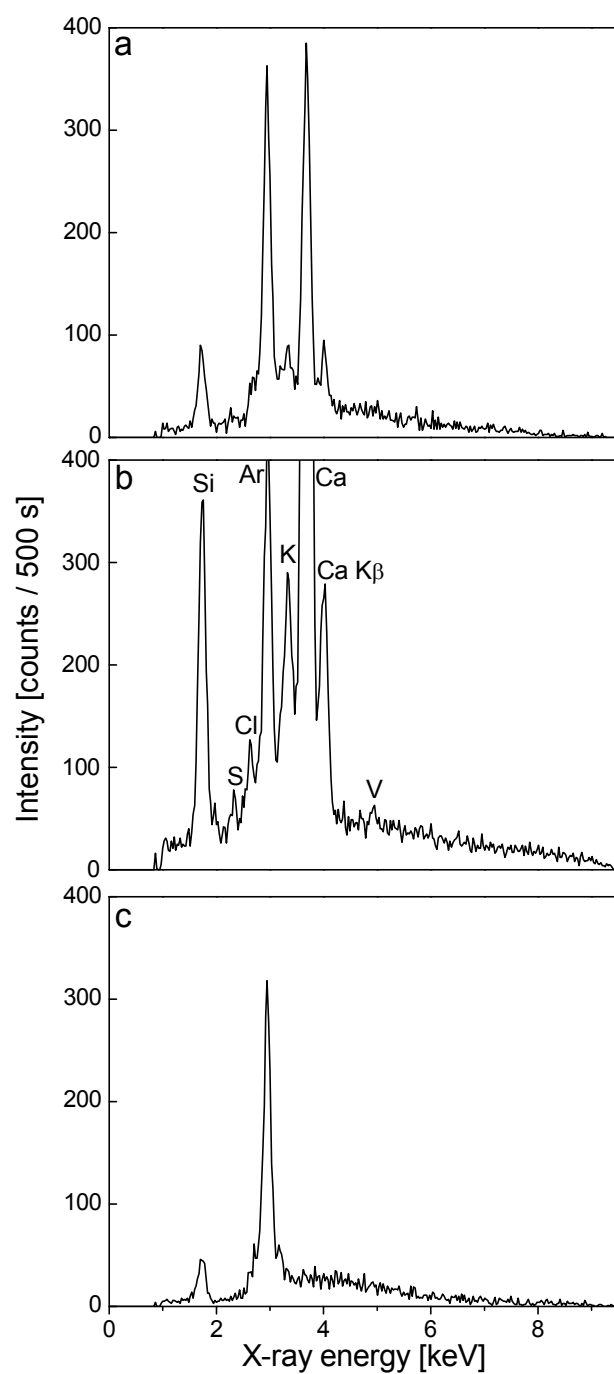


Figure 2.17. Representative measured TXRF spectra of (a) a dry residue of drinking water of which size is about 17 mm in diameter, (b) a dry residue of the drinking water of which size is about 7 mm in diameter, and (c) a blank optical flat. The measurements were performed in air for 500 s.

2.7.2.本装置による定量分析の正確さおよび精度

2.7.2.1. 実験

Figure 2.17 で検出されなかった元素を内標準元素として用いることができるので、本項では内標準元素としてマンガンを用いた。本装置による各元素の相対感度係数を求めるために、それぞれ 1 ppm の Ca, V, Cr, Mn を含む混合標準溶液を測定した。それぞれ 1000 ppm の標準溶液を混合し、超純水で希釈することにより混合標準溶液を調整した。また、クロム標準溶液は $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を含んでいたもので、混合標準溶液中のカリウム濃度は 0.75 ppm と算出した。20 μL の混合標準溶液を石英オプティカルフラットに滴下乾燥した。

飲料水を 10 ppm Mn 標準溶液と 9:1 の割合で混合し、測定試料とした。また、この試料は 3 つ作製した(試料 E1, E2, E3)。各試料とも 20 μL の滴下乾燥を 6 回繰り返した。また、試料 E1, E2, E3 の試料残渣の直径はそれぞれ約 7, 7, 10 mm であった。試料 E1, E2, E3 は空气中で 1000 秒間測定した。各試料の乾燥残渣の面積は検出器の有効面積(7 mm²)よりも大きかったので、各試料とも検出器直下にある残渣の領域を変えて 2 回ずつ測定した。式(2-2)を用いて、飲料水中の K, Ca, V を定量した。

2.7.2.2. 測定例

それぞれ 1 ppm の Ca, V, Cr, Mn を含む混合標準溶液の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 2.18 に示す。マンガンの相対感度係数を 1 とした場合において、Figure 2.18 での蛍光 X 線面積強度から導出した K, Ca, V の相対感度係数はそれぞれ 0.49, 1.35, 1.16 であった。

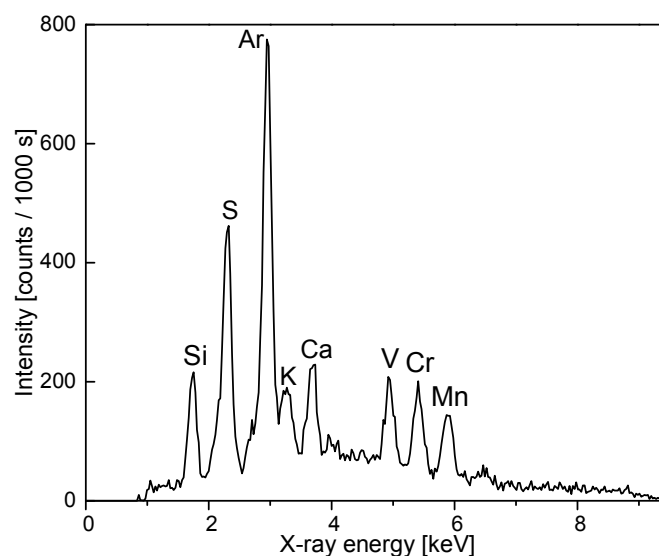


Figure 2.18. Representative measured total reflection X-ray fluorescence spectrum of a dry residue of mixed standard solution containing 1 ppm each of Ca, V, Cr, and Mn, and 0.75 ppm of K. The measurements were performed in air for 1000 s. The X-rays were incident on a quartz optical flat at a glancing angle of 0.13° .

検出器直下にある残渣の領域を変えて測定した試料E2の全反射蛍光X線スペクトル例をFigure 2.19に示す。第2.7.1項でも示したが、検出器の有効面積が試料の乾燥残渣よりも小さい場合には、検出器直下にある残渣領域から発生する蛍光X線ほど検出されやすく、検出器から離れた領域から発生する蛍光X線は検出されにくくなる。試料E2の乾燥残渣面積は検出器有効面積(7 mm^2)よりも大きく乾燥残渣の分布が不均一であったために、検出器直下にある残渣の領域を変えることにより、検出元素の蛍光X線強度が変化した。Figure 2.19aでの含有元素由来の蛍光X線強度はFigure 2.19bよりも強くなった。内標準法を用いて得られたカリウム、カルシウム、バナジウムの定量濃度(平均値 \pm 標準偏差)をTable 2.2に示す。Table 2.2に示すようにカリウム、カルシウム、バナジウムの定量濃度はそれぞれ $1.5 \pm 0.4 \text{ ppm}$, $8.2 \pm 3.1 \text{ ppm}$, $91 \pm 45 \text{ ppb}$ であった。カリウム、カルシウム、バナジウム、マンガンが乾燥残渣中での分布が一樣ではなかったために、各乾燥残渣、測定位置に応じて定量結果にバラツキが生じたと考えられる。しかしながら、各元素の定量濃度の平均値はボトル記載濃度の1.1から1.5倍であり、内標準元素を加えるという簡単な方法を用いることにより含有元素濃度のオーダーを見積もることができた。

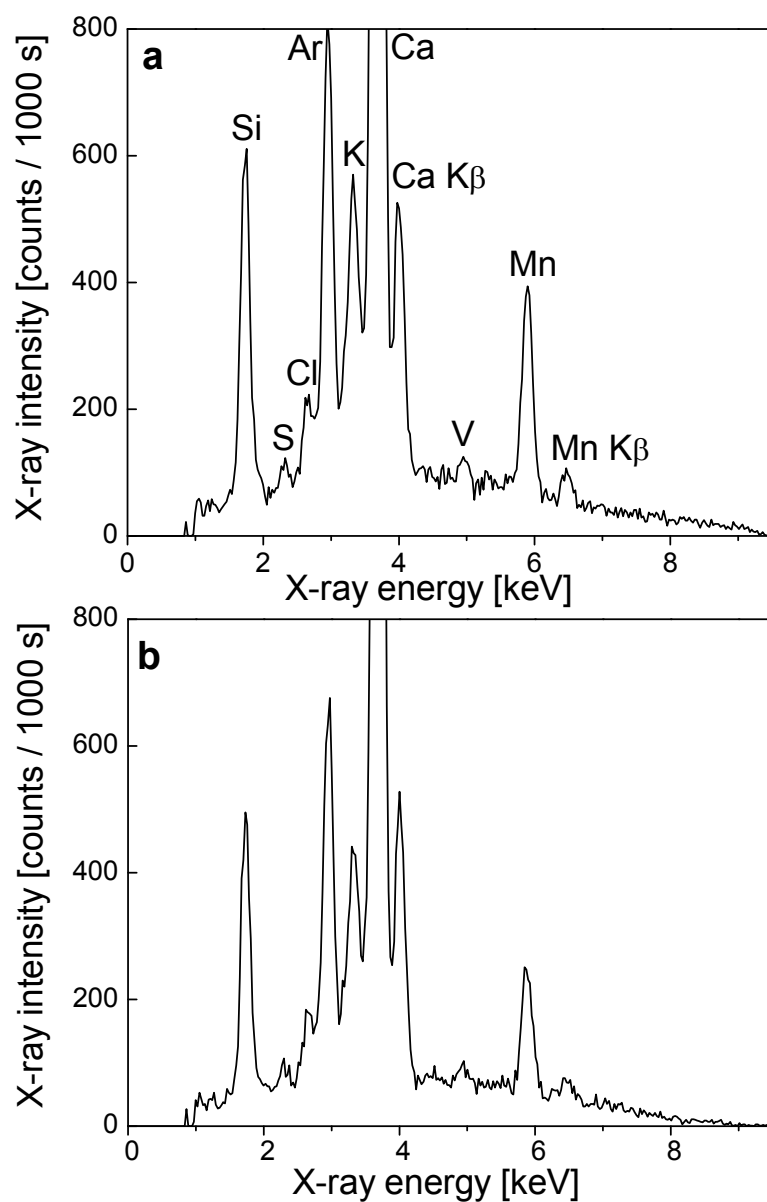


Figure 2.19. (a, b) Representative total reflection X-ray fluorescence spectra of a dry residue of drinking water containing 1 ppm of Mn as an internal standard measured at different sample positions such that a region of the dry residue directly below the detector was changed.

Table 2.2. Results of the quantification of drinking water. Three dry residues of drinking water (E1, E2, and E3) were measured; each dry residue was measured twice at different sample positions such that a region of the dry residue directly below the detector was changed.

	Concentration of an element / ppm		
	V	Ca	K
Dry residue E1a	0.044	7.7	1.3
Dry residue E1b	0.056	7.4	1.1
Dry residue E2a	0.100	14.2	2.2
Dry residue E2b	0.167	8.4	1.5
Dry residue E3a	0.111	6.3	1.3
Dry residue E3b	0.067	5.4	1.4
Mean value	0.091	8.2	1.5
Standard deviation	0.045	3.1	0.4

2.8. 清涼飲料水，環境水，生活用品の浸出水への応用

2.8.1. 実験

本項で用いたハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の詳細は第 2.7.1.1 項に示した。本項では，清涼飲料水の代表例としてウーロン茶(試料 F)，環境水の代表例として砂利道上の水溜りの水 (試料 G)，生活用品の代表例としてめっきされているプラスチック玩具の浸出水 (試料 H)を分析し，これらに含まれる微量元素の検出，定量における本装置の有効性を検討した。清涼飲料水には製造に用いた水や他の原材料由来の微量元素が含まれている。有害元素の摂取および必須元素の過摂取は健康に悪影響を及ぼすので，製品管理のために微量元素を検出，定量することは重要である。環境水を分析することにより産業活動による自然環境の汚染状況を調査することができる。また，有害元素が生活用品に含まれていれば，子供がなめることにより健康が害される可能性がある。したがって，生活用品の浸出水を分析し安全性を確認することは重要である。ポリプロピレン製容器に各試料を採取した。ガラスビーカー中で沸騰させた蒸留水を 2 mL とり玩具に注ぎ，25℃の大気下で一時間浸すことにより試料 H を作製した。各試料に含まれる元素を定量するために内標準元素としてスカンジウムを添加した。各試料溶液と 100 ppm Sc 標準溶液を 9:1 の割合で混和し，それぞれ 20 μ L を石英オプティカルフラットに滴下，乾燥した。ガラスビーカー中で沸騰させた蒸留水(試料 I)を

試料 H のブランク試料とした．試料 I と 100 ppm Sc 標準溶液を 9:1 の割合で混和した溶液 50 μ L を滴下，乾燥した．

2.8.2. 測定例

1ppm の Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe 混合標準溶液，溶液を何も滴下していない石英オプティカルフラットの全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 2.20 に示す．Figure 2.20a に示すように，Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe の他 S, K も検出された．バナジウム標準溶液には 0.45 mol/L の H_2SO_4 ，クロム標準溶液には $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ が含まれている．したがって，14.4 ppm の硫黄，0.75ppm のカリウムが混合標準溶液中に含まれていたと算出した．式(2-2)より求めた S, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe の相対感度係数はそれぞれ 0.21, 0.35, 0.97, 0.82, 0.70, 0.41, 0.18 であった．

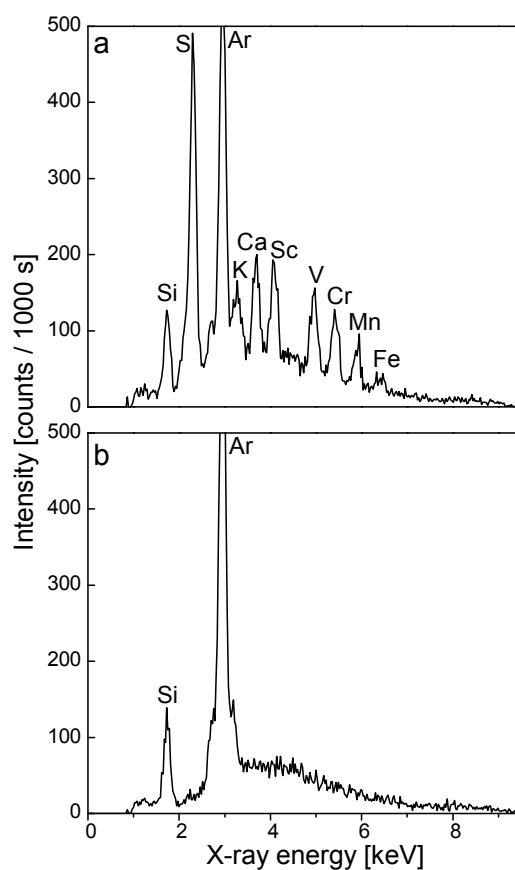


Figure 2.20. Representative measured total reflection X-ray fluorescence spectra of (a) a dry residue of a mixed standard solution containing 1 ppm Ca, Sc, V, Cr, Mn, and Fe and (b) a blank optical flat.

試料 F-I の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 2.21 に示す．Table 2.3 に内標準法により得られた定量結果，蛍光 X 線面積強度および内標準元素に対する検出元素の蛍光 X 線面積強度の比の理論変動係数(CV)¹⁸⁾，理論変動係数から見積もられた定量値の標準偏差を示す．理論変動係数は以下の式を用いて求めた．

$$CV = \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{N_i}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{N_{rf}}}\right)^2} \quad (2-3),$$

ここで， N_i ， N_{rf} は検出元素，内標準元素の蛍光 X 線面積強度(counts)である．式(2-3)で得た値から蛍光 X 線面積強度比の理論標準偏差を導き，それを式(2-2)に代入し定量値の標準偏差を見積もった．この見積もりにおいて，スペクトルのバックグラウンド強度及び相対感度係数の偶然誤差による影響は無視した．Figure 2.21 より各試料から検出された元素は以下の通りであった．

試料 F ウーロン茶：S，K，Mn

試料 G 水溜りの水：S，K，Ca，Fe

試料 H プラスチック玩具の浸出水：S，Ca，Mn

試料 I ガラスビーカー中で沸騰させた蒸留水：S，Ca

Table 2.3に示すように，元素の定量値は数から数百ppmであり，絶対重量では数十から数千ngであった．分析したウーロン茶に含まれるカリウムの濃度は200ppmである．また，文献¹⁹⁾によればウーロン茶のマンガン濃度は2.4 μg/g (ppm)である．試料Fにも同濃度のマンガンが含まれているとすると，本装置によるカリウム，マンガンの定量濃度はそれぞれ1.4，2.4倍であった．したがって，含有元素の概算値を見積もる目的で本装置を用いることができると考えられる．Figure 2.21bのスペクトルにおけるCa Kα線の面積強度はSc Kα線の約3倍であった．Kβ線とKα線の強度比は約1/10であり，Ca Kβ線とSc Kα線の重なりの影響が無視できなくなる．したがって，試料Gの分析では定量値を小さく見積もっていたと考えられる．このようにカルシウム濃度が高い試料の定量においては，内標準元素としてランタンのような天然存在比が低くその蛍光X線エネルギーがCa Kβ線と重ならない元素を選択する必要がある．

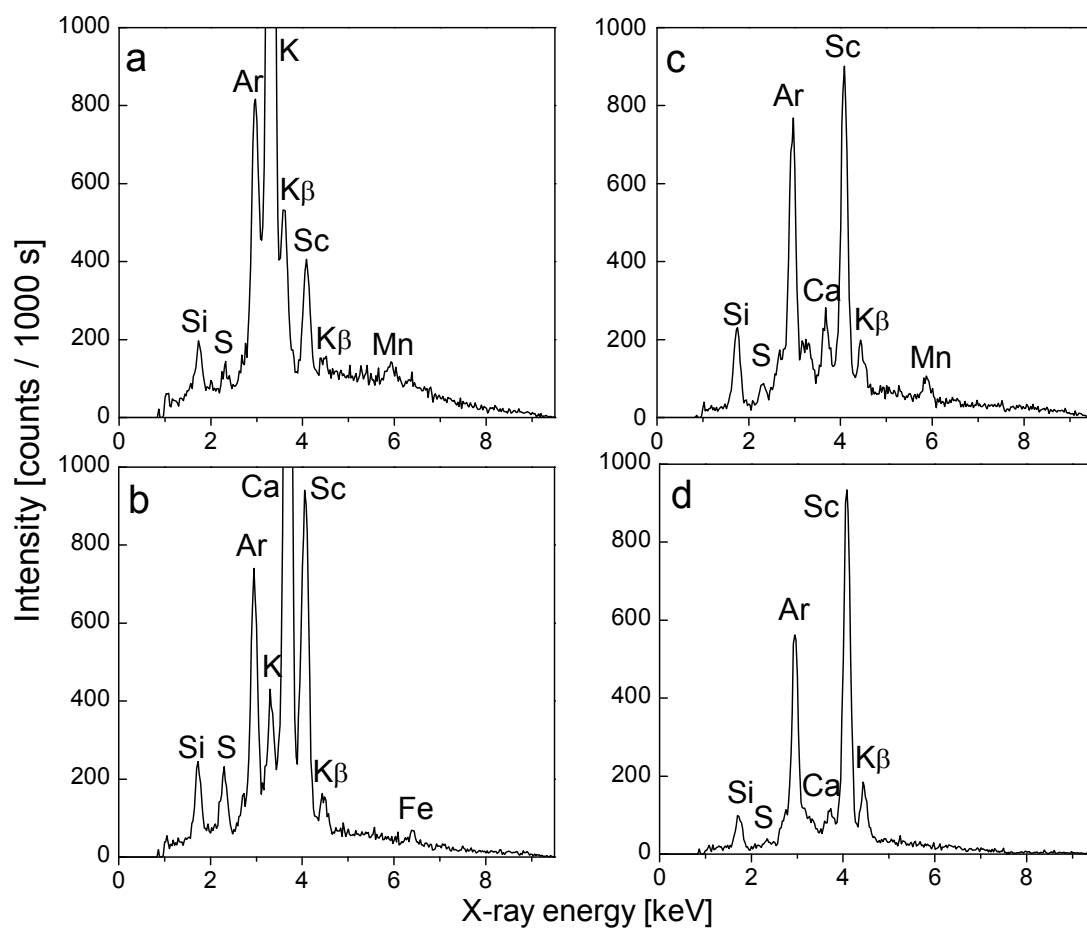


Figure 2.21. Representative measured total reflection X-ray fluorescence spectra of dry residues of (a) oolong tea, (b) a puddle of rainwater, (c) a leaching solution of a plastic toy, and (d) distilled water boiled in a glass beaker.

Table 2.3. Results of quantification of elements in samples.

Sample	Element	Quantified concentration \pm estimated SD (ppm)	Net intensity of the fluorescent X-ray peak (counts)	CV of the fluorescent X-ray to the Sc K α intensity ratio (%)
Oolong tea	S	6.9 ± 0.5	204	7.4
	K	282.7 ± 7.6	13913	2.7
	Mn	5.8 ± 0.3	338	6.0
	Sc(Internal standard)	10.0	1548	
Puddle of rainwater	S	11.8 ± 0.4	930	3.6
	K	5.3 ± 0.2	688	4.1
	Ca	37.8 ± 0.7	13608	1.8
	Fe	2.8 ± 0.2	181	7.6
	Sc(Internal standard)	10.0	4102	
Plastic toy	Mn	3.1 ± 0.1	507	4.7
	Sc(Internal standard)	10.0	4277	

2.9. まとめ

X線光学素子としてX線導波路を試作し、1 Wの自然空冷式X線管と組み合わせて用いることにより全反射蛍光X線分析装置を小型軽量化することに成功した。微弱X線管から発生する連続X線を用いることによりカルシウムおよび遷移金属元素においてサブ ng から 10 ng の検出下限を達成した。L線励起を用いることにより ng 量の希土類元素も検出することができた。また、環境試料、飲料、生活用品の浸出水の分析への本装置の応用例を示すとともに本装置を用いて得られる定量結果の正確さおよび精度を検討した。本装置では内標準元素を加えるのみという簡単な方法を用いることにより複数元素の濃度のオーダーを見積もることができ、大型無機分析装置を用いて精密な分析をする前に試料を選別するために本装置を適用可能なことを示した。

参考文献

- 1) P. Wobrauschek, R. Görgl, P. Kregsamer, C. Streli, S. Pahlke, L. Fabry, M. Haller, A. Knochel, M. Radtke, *Spectrochim. Acta Part B* **52**, 901 (1997).
- 2) N. Awaji, S. Ozaki, J. Nishino, S. Noguchi, T. Yamamoto, T. Syoji, M. Yamagami, A. Kobayashi, Y. Hirai, M. Shibata, K. Yamaguchi, K-Y. Liu, S. Kawado, M. Takahashi, S. Yasuami, I. Konomi, S. Kimura, Y. Hirai, M. Hasegawa, S. Komiya, T. Hirose, T. Okajima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1252 (2000).
- 3) P. Pianetta, K. Baur, A. Singh, S. Brennan, J. Kerner, D. Werho, J. Wang, *Thin Solid Films* **373**, 222 (2000).
- 4) K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue, N. Yagi, *Anal. Chem.* **74**, 4532 (2002).
- 5) U. Waldschlaeger, *Spectrochim. Acta Part B* **61**, 1115 (2006).
- 6) 河原直樹, 清水雄一郎, 稲葉稔, 神鳥恒夫, 山田隆, 山本勝彦: X線分析の進歩 **38**, 341 (2007).
- 7) R.E. Ayala Jiménez, “Bench top X-ray fluorescence spectrometers based on orthogonal and total reflection geometry for excitation,” *Book of Abstracts, European Conference on X-Ray Spectrometry*, Alghero, 2004.
- 8) V. K. Egorov, E. V. Egorov, *Spectrochim. Acta, Part B* **59**, 1049 (2004).
- 9) *12th Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods (TXRF2007)*, Trento, June 18-22, 2007 での筆者の口頭発表“A portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer and its applications”後の Egorov からのコメント.
- 10) H. Schwenke, J. Knoth, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **193**, 239 (1982).
- 11) P. Wobrauschek, P. Kregsamer, W. Ladisich, R. Rieder, C. Streli, *Spectrochim. Acta, Part B* **48**, 143 (1993).
- 12) A. Cheburkin, W. Shotyk, *X-ray Spectrom.* **25**, 175 (1996).
- 13) H. J. Sanchez, *Nucl. Instrum. Meth. B* **90**, 194 (2002).
- 14) http://jp.hamamatsu.com/resources/products/etd/pdf/PhotoIonizer_TAPP1051E03.pdf
- 15) <http://www.amptek.com/x123.html>
- 16) R. Klockenkämper, *Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis*, Wiley, New York, 1997.
- 17) M. J. Bedzyk, G. M. Bonmmarino and J. S. Schidkraut, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1376 (1989).
- 18) 西埜誠: 蛍光 X線分析の実際, 中井泉編, p.214 (2005), (朝倉書店).
- 19) 香川芳子 監修: 五訂増補食品成分表 2007, p.250 (2006), (女子栄養大学出版部).

第 3 章

レコード盤を用いる X 線光学素子の検討

本章では、長さ 5 mm の二枚のレコード盤切片を用いて試作した屈折レンズを本装置の光学素子として使用し、X 線導波路を用いて得られる全反射蛍光 X 線スペクトルと比較した。レコード盤レンズと比較して X 線導波路を用いる方が光子密度の高い X 線を試料に照射することができ、蛍光 X 線強度が強くなるという結果が得られた。しかし、レコード盤レンズを用いることで X 線導波路よりも入射 X 線の高さ方向の角度発散が小さくなり、スペクトルのバックグラウンドを減少させることができた。その結果、レコード盤レンズを用いることにより、蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド強度比を高めることができ、X 線導波路と同様にサブ ng から数 ng の検出下限を得ることができた。以上のように、レコード盤レンズは入射 X 線を平行化する目的で使用可能であり、本装置の光学素子として適用可能なことを示した。

なお、本章は以下の論文に基づいている。

S. Kunimura, J. Kawai, *Spectrochim. Acta, Part B*, in press (doi:10.1016/j.sab.2009.05.015).

3.1. X 線屈折レンズ

X 線の屈折率は 1 よりわずかに小さくなるだけなので、1 枚の凹レンズを用いる場合では X 線の曲がり小さく焦点距離が長くなる(例えば数十 m)。Tomie¹⁾は、ある材料に円柱の穴を一行に開ける屈折レンズ(複合屈折レンズ)を提唱した。このレンズでは X 線の屈折が真空(または空気)と物質間で複数回繰り返されるので、一つの凹レンズやプリズムを用いるよりも焦点距離を短くすることができる。Snigirev ら²⁾は、アルミブロックに 30 箇所の直径 300 μm の穴を一行に開けた複合屈折レンズを製作し、1.8 m の焦点距離で X 線ビームを約 8 μm にまで絞ることに成功した。Cederström ら³⁾はレコード盤の溝間のプリズム状の歯を用いた鰐型屈折レンズを製作し、22 cm の焦点距離で 23 keV の X 線を集光できると報告した。鰐型レンズは、複数のプリズムにより X 線を複数回屈折させることにより焦点距離を短くするものである。X 線エネルギーが高くなるにつれて屈折率は大きくなる(1 に近づく)。したがって、同じ屈折レンズを用いる場合には、X 線エネルギーが高くなるにつれて焦点距離は長くなる(色収差)。

Jark⁴⁾は、鰐型レンズによる色収差を利用して X 線を単色化できると報告した。以上のように、複合屈折レンズや鰐型レンズのように X 線を繰り返し屈折させることにより、焦点距離を短くして X 線を集光することができるが、物質による X 線の吸収のために X 線強度が弱くなる。X 線の透過性が良い材料、すなわち軽元素からなる材料を用いれば X 線強度の減少を抑えることができる。例えば、Arms ら⁵⁾は、リチウムを材料とした鰐型レンズを製作したことを報告した。

全反射蛍光 X 線分析法⁶⁻⁸⁾では高さ数十 μm の X 線ビームが通常用いられており、本編第2章で示した全反射蛍光 X 線分析装置では X 線導波路を用いて入射 X 線ビームを絞ってきた。Cederström ら³⁾により報告された屈折レンズは全長 6 cm であり、屈折レンズもハンディー装置の光学素子として適用できると考えられる。本章では Cederström らと同様にレコード盤を用いて屈折レンズを試作し、ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の X 線光学素子として用いた。また、レコード盤レンズと X 線導波路を用いて得られる分析感度を比較した。

3.2. レコード盤を用いる X 線光学素子の試作

2 枚のレコード盤切片(長さ 5 mm, 幅 20 mm)を用いて屈折レンズを試作した。Figure 3.1a に示すようにタングステンスペーサーを用いて二枚のレコード盤切片の間隔を 50 μm とし、X 線導波路用のステンレス筐体に配置した。Figure 3.1b に示すように、X 線導波路筐体にある幅 10 mm のスリットを用いて入射 X 線の幅を絞った。レコード盤の走査型電子顕微鏡写真を Figure 3.1c に示す。Figure 3.1c に示すように、用いたレコード盤の溝の間隔及び深さはそれぞれ約 120 μm , 約 30 μm であった。また、レコード盤の歯の形は凸状であった。Figure 3.1d に示すように、この屈折レンズを用いることにより、レコード盤切片間を通過する X 線およびレコード盤の歯により屈折される X 線を試料に照射することができる。したがって、高さ 50 μm , 幅 10 mm のスリットと比較して、この屈折レンズを用いることにより試料に照射する X 線の光子密度を高めることができる。

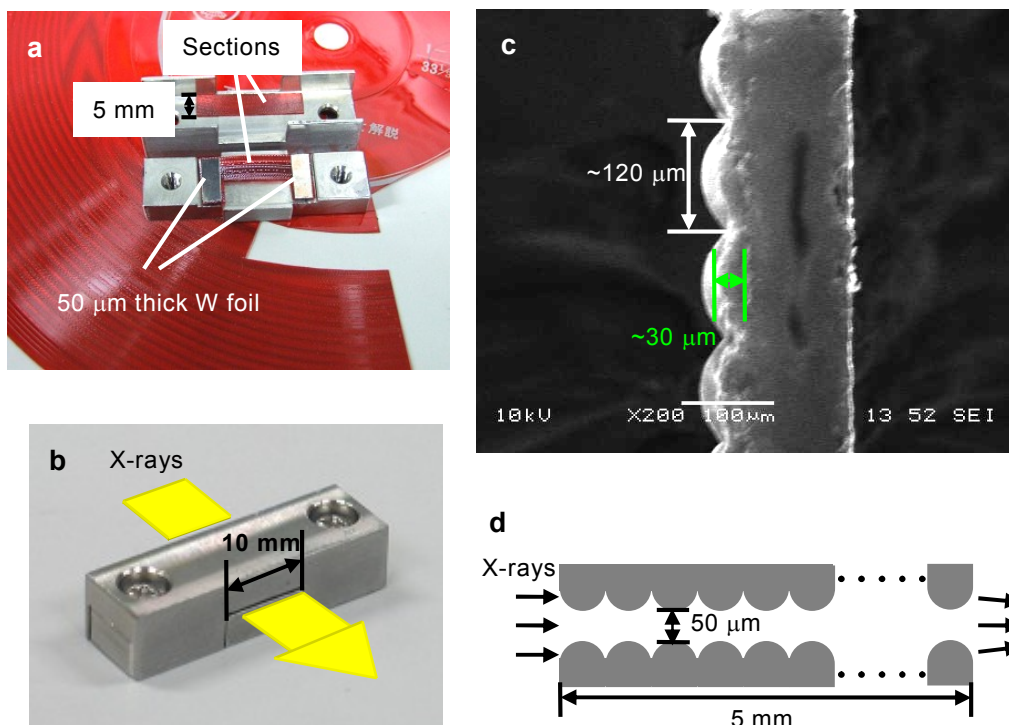


Figure 3.1. An X-ray refractive lens comprising two sections cut from a gramophone record. (a) A photograph of sections cut from a gramophone record and a photograph of the record, (b) a metallic enclosure for the refractive lens and a waveguide, (c) a scanning electron microscope image of a section cut from the record, (d) a schematic view of the refractive lens.

3.3. 測定装置，測定試料および測定条件

ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の詳細は第 2.7.1.1 項に示した通りである。レコード盤屈折レンズ，または X 線導波路を X 線管と試料間に配置した。X 線導波路のシリコンウエハの間隔は 50 μm とし、入射 X 線ビームを高さ 50 μm, 幅 10 mm に絞った。測定の模式図を Figure 3.2 に示す。X 線管と X 線導波路の入口との距離は約 4 mm とし、X 線導波路の出口と石英オプティカルフラット中心との距離は約 20 mm とした。一方、X 線管とレコード盤レンズ入口との距離は約 4 mm とし、レコード盤レンズ出口とオプティカルフラット中心との距離は約 25 mm とした。いずれの光学素子を用いる場合も、検出器とオプティカルフラット中心との距離は約 1 mm とした。また、入射 X 線の視射角を 0.1° とした。

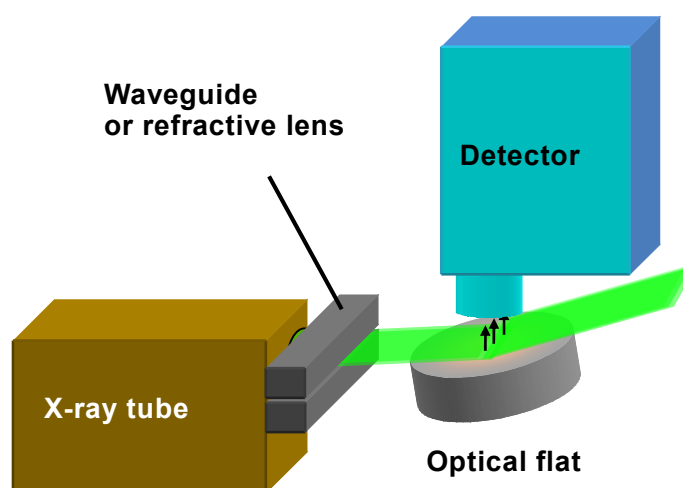


Figure 3.2. A schematic view of experimental setup.

3.4. レコード盤レンズのハンディー全反射蛍光 X 線分析装置への適用: X 線導波路との比較

X 線導波路およびレコード盤レンズを用いて得られた各 10 ng の Sc, Cr, Fe, Ni を含む試料の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 3.3 に示す. 試料は, それぞれ 0.5 ppm の Sc, Cr, Fe, Ni を含む混合標準溶液 20 μ L を滴下, 乾燥したものである. Figures 3.3a および 3.3b に示すように, どちらの光学素子を用いても Sc, Cr, Fe, Ni を検出することができた. 石英オプティカルフラット由来のケイ素, 空気中に約 0.9 %含まれるアルゴンも検出された. また, クロム標準溶液に含まれている $K_2Cr_2O_7$ 由来のカリウムも検出された. Figures 3.3a および 3.3b に示すように, レコード盤レンズを用いることにより, スペクトルのバックグラウンドを下げることができた. X 線導波路およびレコード盤レンズを用いて得られた Sc, Cr, Fe, Ni $K\alpha$ 線の面積強度, 信号対バックグラウンド強度比およびこれら元素の検出下限を Figure 3.4 に示す. Figure 3.4a に示すよ

うに、X 線導波路を用いて測定した Sc K α 線および Cr K α 線の面積強度は屈折レンズを用いた時よりもそれぞれ 1.2 倍強かった。X 線導波路を用いて得られた Fe K α 線および Ni K α 線の面積強度はレコード盤レンズを用いた時と同等であった。一方、Figure 3.4b に示すように、レコード盤レンズを用いることにより蛍光 X 線分析線のバックグラウンドを減少させることができたので、Sc, Cr, Fe, Ni の K α 線の信号対バックグラウンド強度比を 1.2 から 1.3 倍に高めることができた。Figure 3.4c に示すように、X 線導波路と同様にレコード盤レンズを用いることによりサブ ng から数 ng の検出下限を得ることができた。

X 線管から発生する X 線は直進せずに発散するので、X 線導波路やレコード盤レンズ中でも X 線は発散しながら進行する。X 線導波路を用いる時には発散 X 線の一部が導波路のシリコンウエハ上で全反射し、この反射 X 線も試料の励起に寄与する。レコード盤に用いられる材料はポリ塩化ビニルであり、本装置で用いた X 線管から発生する X 線の透過率は低い。この X 線管から発生する X 線の最大エネルギーは 9.5 keV であり、このエネルギーをもつ X 線の透過率が最も高くなるが、それでも減衰距離(X 線強度が 1/e になる距離)はわずか 0.2 mm なので、本章で試作したレコード盤レンズでは屈折される X 線の試料の励起への寄与は少ない。したがって、X 線導波路を用いる場合には、レコード盤レンズよりも光子密度の高い X 線を試料に照射することができ、スカンジウム、クロムの励起効率を高めることができた。しかし、X 線エネルギーが高くなるにつれて全反射臨界角度は小さくなるので、X 線導波路による高エネルギー側の X 線の集光効率は低くなる。本章では、X 線導波路による鉄やニッケルの K 吸収端エネルギー(Fe : 7.1 keV, Ni : 8.3 keV)以上の X 線の集光効率が低くなり、そのために X 線導波路を用いた時の Fe K α 線や Ni K α 線の面積強度はレコード盤レンズを用いた時と同等になった。一方、X 線導波路を用いた時にはシリコンウエハ上で全反射される X 線の一部が石英オプティカルフラットの全反射臨界角を越える角度で入射し散乱したために、レコード盤レンズと比較してスペクトルのバックグラウンドが高くなった。以上のように、レコード盤レンズを用いることによって X 線導波路よりも元素の励起効率は低下するが、平行性の良い入射 X 線ビームを得ることができたので蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド強度比が改善され、X 線導波路と同等の検出下限を得ることができた。

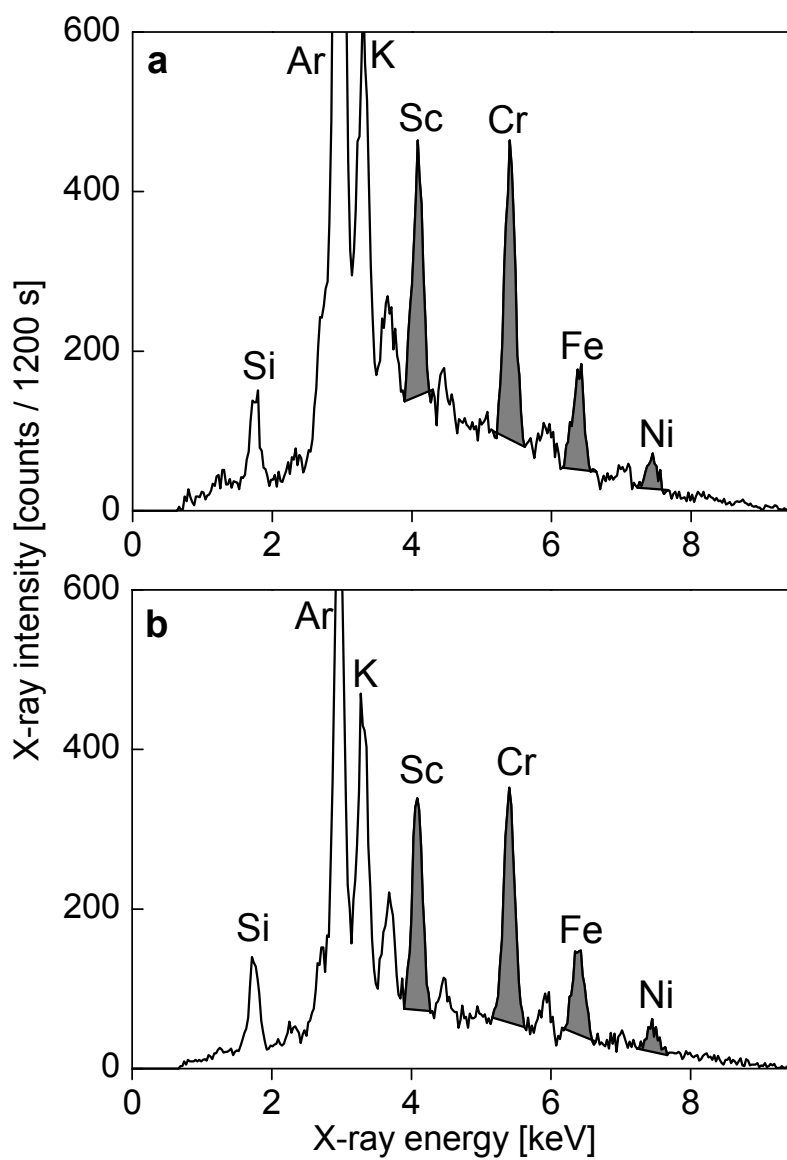


Figure 3.3. Representative total reflection X-ray fluorescence spectra of an analyte containing 10 ng each of Sc, Cr, Fe, and Ni obtained with (a) the waveguide and (b) the refractive lens. Grey areas indicate signals from Sc, Cr, Fe, and Ni.

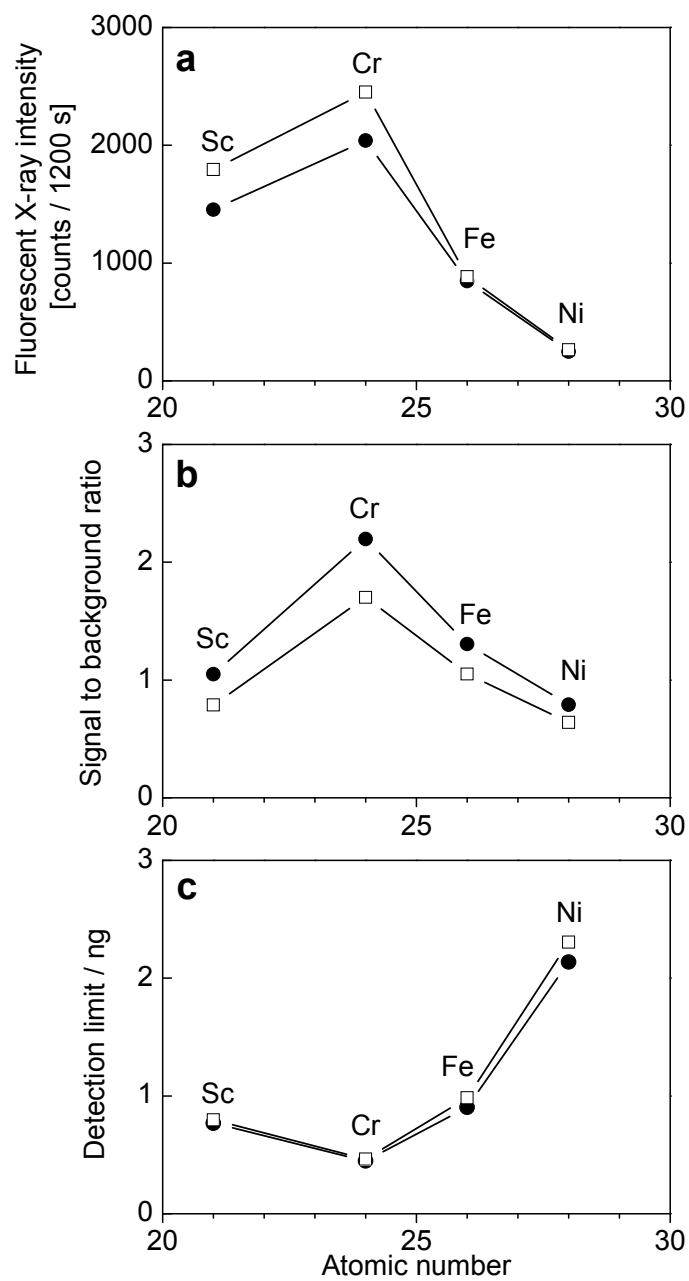


Figure 3.4. Comparison of (a) the net intensities of the Sc, Cr, Fe, and Ni K α X-rays, (b) the signal to background ratios of the fluorescent X-rays, and (c) the detection limits for these elements, obtained with the waveguide (□) and the refractive lens (●).

3.5. まとめ

長さ 5mm のレコード盤切片を用いて X 線屈折レンズを試作し、本装置の光学素子として用いた。レコード盤レンズと X 線導波路を用いて得られる全反射蛍光 X 線スペクトルと比較した。レコード盤レンズを用いて測定した蛍光 X 線強度は X 線導波路を用いる場合よりも弱かったが、レコード盤レンズを用いることにより蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド強度比を高めることができた。その結果、X 線導波路と同様にレコード盤レンズを用いることによりサブ ng から数 ng の検出下限を得ることができた。レコード盤の材料はポリ塩化ビニルなので本装置で用いた X 線管から発生する X 線の透過率は低く、レコード盤の歯により曲げられ試料に照射される X 線はごくわずかであったと考えられる。それでもなお、X 線導波路を用いる場合と同等の感度で元素を分析できることを明らかにした。

参考文献

- 1) T. Tomie, Japanese patent 06-045288 (18 February 1994), Germany patent DE19505433C2 (1998), U.S. patent 5, 594, 773 (1997).
- 2) A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler, *Nature* **384**, 49 (1996).
- 3) B. Cederström, R. N. Cahn, M. Danielsson, M. Lundqvist, D. R. Nygren, *Nature* **404**, 951 (2000).
- 4) W. Jark, *X-ray spectrom.* **33**, 455 (2004).
- 5) D. A. Arms, E. M. Dufresne, R. Clarke, S. B. Dierker, N. R. Pereira, D. Foster, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1492 (2002).
- 6) A. Prange, *Spectrochim. Acta, Part B* **44**, 437 (1989).
- 7) R. Klockenkämper, *Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis*, Wiley, New York, 1997.
- 8) P. Wobrauschek, *X-ray Spectrom.* **36**, 289 (2007).

第 4 章

ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の高感度化

従来、全反射蛍光 X 線分析法では入射 X 線を単色化し、スペクトルのバックグラウンドを減少させることで分析感度を改善できると考えられ、シンクロトロン放射光のような強力 X 線源をモノクロメータと組み合わせて用いることで全反射蛍光 X 線分析法の検出下限が改善されてきた。しかし、本章において、全反射蛍光 X 線分析では入射 X 線を単色化せずに用いることでスペクトルのバックグラウンドは高くなるが、それを補うほどに元素の励起効率が高くなり分析感度を改善できることを明らかにした。1 W の X 線管を使用する場合でも、発生する X 線を単色化せずに用いることで数十 pg の検出下限を達成できることを示しており、微弱な非単色 X 線を励起源とする方法を用いて、シンクロトロン放射光にあと 3 桁に迫る検出下限をもつハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を試作することに成功した。また、本装置を用いた環境試料、飲料水、金属材料浸出水、生活用品浸出水などに含まれる微量元素の測定例を示した。

なお、本章は以下の文献に基づいている。

第4.2項：S. Kunimura, J. Kawai, submitted to *Spectrochim. Acta, Part B* (on December 24, 2008).

第4.3, 4.5, 4.6.2項：S. Kunimura, J. Kawai, submitted to *Powder Diffr.* (on January 9, 2009).

4.1. はじめに

入射 X 線が全反射する条件であっても、試料台表面粗さに起因する入射 X 線の散乱や試料自体からの散乱が原因となり、全反射蛍光 X 線スペクトルにはバックグラウンドが現れる。1984 年に Iida ら¹⁾は入射 X 線を単色化しスペクトルのバックグラウンドを激減させることで、分析感度を改善できると報告した。シンクロトロン放射光や回転対陰極 X 線管のような強力 X 線源を用いる場合には、過剰な散乱 X 線が発生するために検出器が飽和してしまうという問題があったが、これら強力 X 線源から発生する X 線を単色化して用いることにより検出器の飽和を防ぐことができる。1984 年の Iida らの報告以来、入射 X 線の単色化が分析感度を改善するために必要不可欠と考えられ、シンクロトロン放射光²⁻⁶⁾や回転対陰極 X 線管^{7,8)}をモノクロメータと組み合わせて用

い、蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド強度比を高めることで全反射蛍光 X 線分析法の検出下限が改善されてきた。

一方、筆者らは 1 W の X 線管から発生する連続 X 線を用いるハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を開発し、1 ng の検出下限を達成した(本編第 2 章参照)。また、本装置を用いて、雨水、土壌浸出水モデル試料、飲料水、茶、水溜りの水、プラスチック玩具からの浸出水中に ppb、または ppm 濃度含まれる元素を分析できることを示した。これらの結果により、微弱 X 線源から発生する X 線を単色化せずに用いる方法でも微量元素を分析可能なことを明らかにしてきた。本章では、全反射蛍光 X 線分析では X 線を単色化せずに用いる方が単色化するよりも分析感度を改善できるということを指摘する。1 W の X 線管から発生する X 線を単色化せずに用いることで、シンクロトロン放射光にあと 3 桁までに迫る 30 pg の検出下限が得られることを明らかにし、この微弱な非単色 X 線を励起源とする方法を用いて高感度ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を試作することに成功した。また、河川水、飲料水、土壌浸出水、金属材料浸出水、頭髮、生活用品浸出水等の測定例を示した。

4.2. ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置

4.2.1. 装置詳細

ブラックのハンディー全反射蛍光 X 線装置の写真と模式図を Figures 4.1 に示す。X 線源として最大管電圧、管電流がそれぞれ 50 kV, 200 μ A の透過式タングステンターゲット X 線管“50 kV Magnum”(Moxtek 製)を用いた。この X 線管は自然空冷式であり、X 線は厚さ 250 μ m のベリリウム窓から 52°の円錐角で発生する。X 線管と試料間に X 線導波路を水平に配置し、入射 X 線サイズを高さ 10 μ m, 幅 10 mm に絞った。ゴニオメータを用いて試料を傾け、視射角を調整した。第 2.2.2 項で示したハンディー装置と同じ検出器および石英オプティカルフラットを用いた。検出器とオプティカルフラットとの距離は約 1 mm とした。X 線管とオプティカルフラット中心との距離は約 3 cm とした。本編第 2 章で示したハンディー装置では 9.5 kV X 線管を用いていたので、ひ素、鉛のような有害元素の分析に用いることができなかったが、本装置ではこれら有害元素を分析することができる。また、試料の測定は空気中で行った。

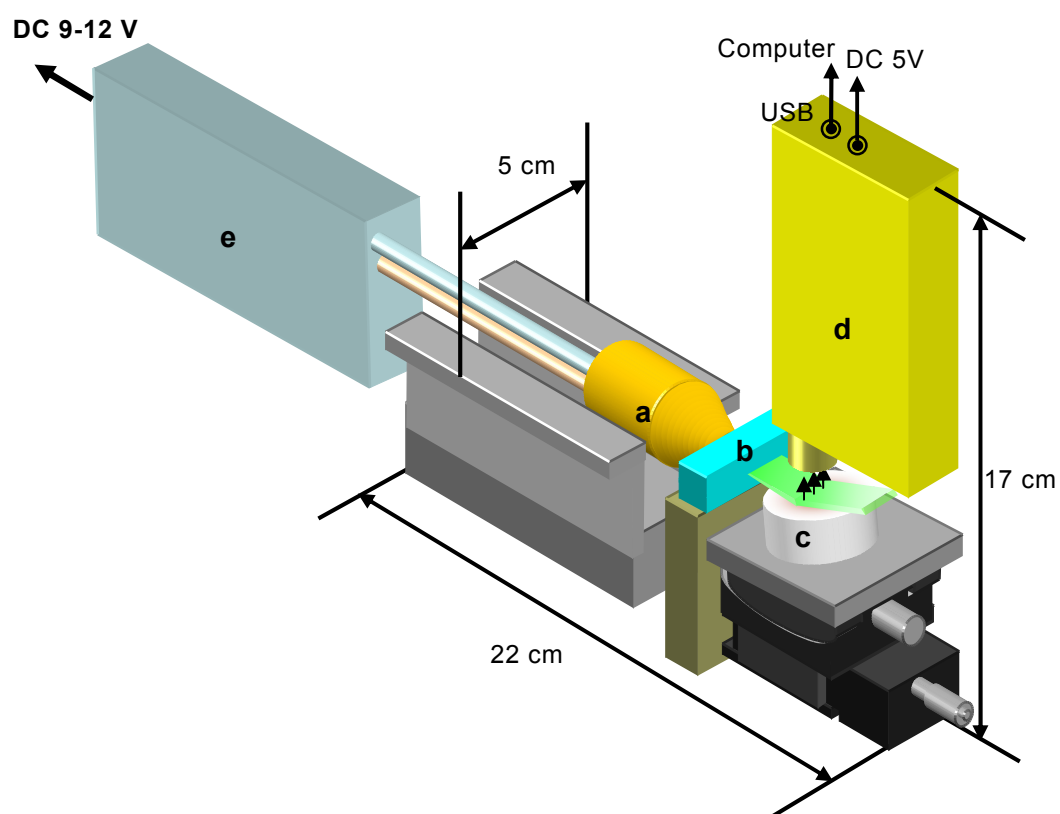
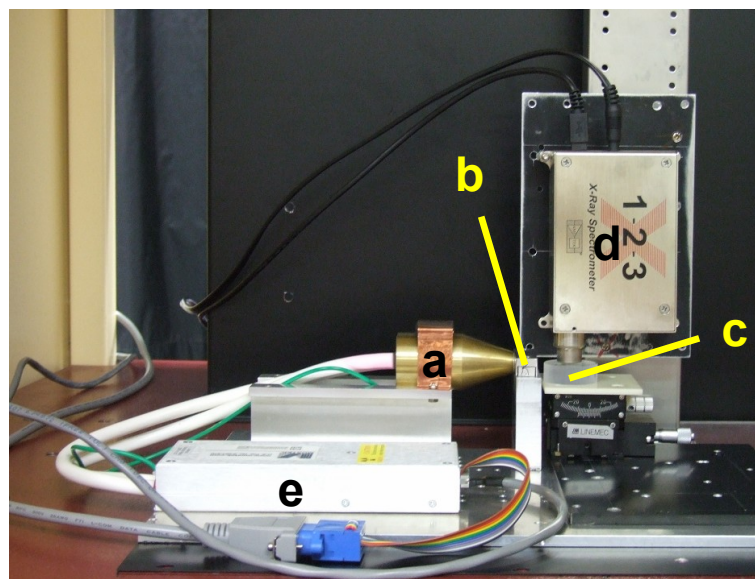


Figure 4.1. (top) A photograph and (bottom) a schematic view of a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer. (a) X-ray tube, (b) waveguide, (c) analyte, (d) Si-PIN detector, and (e) high voltage generator.

4.2.2. 入射 X 線の単色化の有無での分析感度の比較

入射 X 線のモノクロメータとして厚さ 40 μm の銅フィルターを用いない場合および用いる場合に得られた厚さ 1 cm のアクリル板からの散乱 X 線スペクトル例を Figures 4.2a, b に示す. Figures 4.2a, b は, X 線管の管電圧, 管電流をそれぞれ 20 kV, 70 μA , 試料台に対する入射 X 線の視射角を 2° として測定したスペクトルである. 2008 年に Sasaki ら⁹⁾が行ったように, それぞれの条件で得られる入射 X 線スペクトルを見積もるために散乱 X 線スペクトルを測定した. これら 2 つのスペクトルの測定時間はそれぞれ 300 秒間であった. 空気中に約 0.9 %含まれるアルゴンが検出された. 非単色 X 線を用いた時には X 線管のターゲット材由来の W L α , L β , L γ 線が検出された. 一方, Figure 4.2b では W L β , L γ 線が検出されなかった. これは, W L β , L γ 線が銅フィルターにより吸収されたためである. Figure 4.2b に示すように, 銅フィルターにより準単色光(W L α 線)を得ることができた. しかし, 入射 X 線を準単色化することにより X 線強度が弱くなり, W L α 線 (8.40 keV) ピーク強度 は非単色で用いる場合の 1/4 になった.

非単色 X 線および準単色 X 線を用いて得られたそれぞれ 500 pg の Sc, Cr, Co, As を含む混合標準試料の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figures 4.2c と 4.2d に示す. また, 非単色 X 線および準単色 X 線を用いて得られた超純水を滴下乾燥した試料(ブランク試料)の全反射蛍光 X 線スペクトル例を それぞれ Figures 4.2e と 4.2f に示す. Figures 4.2c-f は, X 線管の管電圧, 管電流をそれぞれ 20 kV, 70 μA , 試料台に対する入射 X 線の視射角を 0.05° として測定したスペクトルである. Figures 4.2c, 4.2d, 4.2e, 4.2f は, それぞれ 1800, 3600, 600, 600 秒間の測定時間で得られたスペクトルである. 混合標準試料は, それぞれ 0.5 ppm の Sc, Cr, Co, As を含む混合標準溶液 1 μL を滴下乾燥したものである. Figures 4.2c と 4.2d に示すように, 準単色 X 線を用いることにより Sc, Cr, Co, As K α 線のバックグラウンド強度(counts/s)は非単色 X 線を用いる場合の 1/10 から 1/67 に減少した. Figures 4.2c と 4.2e に示すように, 非単色 X 線を用いて測定した混合標準試料とブランク試料のスペクトルのバックグラウンド強度は同等であった. したがって, 試料残渣からの入射 X 線の散乱は弱かったと考えられる. Figures 4.2c と 4.2d に示すように, 非単色 X 線を用いて得られた Sc, Cr, Co, As K α 線の面積強度はそれぞれ 0.78, 1.35, 1.44, 0.28 counts/s であった. 一方, 準単色 X 線を用いて得られた Sc, Cr, Co, As K α 線の面積強度はそれぞれ 0.05, 0.11, 0.15, 0.02 counts/s であった. X 線を単色化せずに用いる場合には各元素の吸収端エネルギー以上の入射 X 線の積算強度が単色化する場合よりも強くなったので, Sc, Cr, Co, As K α 線面積強度は一桁強くなった. Figures 4.2c, 4.2d, 4.2e, 4.2f で得られた検出器の積算

計数率はそれぞれ 53, 5, 47, 4 counts/s であった。過剰な量の蛍光 X 線や散乱 X 線が検出器に入るときに検出器は飽和する。本項では、非単色 X 線を用いた場合でも計数率が検出器の最大積算計数率(2×10^5 counts/s)よりも 4 桁小さかったので、検出器は飽和しなかった。それぞれのスペクトルの 15 から 20 keV の領域にバックグラウンドの“こぶ”が現れた。これは、入射 X 線が完全に平行ではなく、ある角度で発散しており、15 keV 以上の X 線の試料台上での反射率が低くなったためであると考えられる。ゴニオメータを用いて試料を傾けることにより視射角を 0.05° に調整したが、入射 X 線の角度発散のために、一部の X 線が 15 keV の X 線の全反射臨界角(0.13°)以上の角度で試料に入射していたと考えられる。Figures 4.2c-f に示すように、石英オプティカルフラット由来のケイ素が検出された。Figure 4.2c-e に示すように、X 線導波路のステンレス筐体由来と考えられる鉄とニッケルが検出された。Figure 4.2f ではニッケルは検出されたが、鉄は検出されなかった。これは計数率が低く (4 counts/s)、測定時間が短かったためである。Figures 4.2c と 4.2d に示すように、混合標準試料からカルシウムも検出された。これは、試料作製の過程で混入したコンタミネーション由来と考えられる。

非単色 X 線および準単色 X 線を用いて得られた各元素の検出下限を Figure 4.3 に示す。Figure 4.3 では、測定時間を 1800 秒間として見積もった検出下限を示している。Figure 4.3 に示すように、本装置では入射 X 線を単色化せずに用いることにより各元素の検出下限が改善された。例えば、非単色 X 線を用いて得られたコバルト、ひ素の検出下限はそれぞれ 26 pg, 81 pg であった。一方、準単色 X 線を用いて得られたコバルト、ひ素の検出下限はそれぞれ 76 pg, 146 pg であった。本章では、本編第 2 章で報告したクロムにおける検出下限を 2 桁改善することができた。第 2 章では管電圧 9.5 kV の条件で発生させた連続 X 線を用いていたのに対して、本章では 20 kV の条件で発生させた連続 X 線およびタングステン特性 X 線を用いて試料を測定した。この条件でタングステントarget X 線管から発生する $W L\alpha$ 線 (8.4 keV) および $L\beta$ 線 (9.7 keV) のピーク強度は連続 X 線よりも強く、これらの強い特性 X 線はクロムの励起に寄与していた。本装置では強い特性 X 線を含む X 線を入射 X 線として用いたので、検出下限を改善することに成功した。

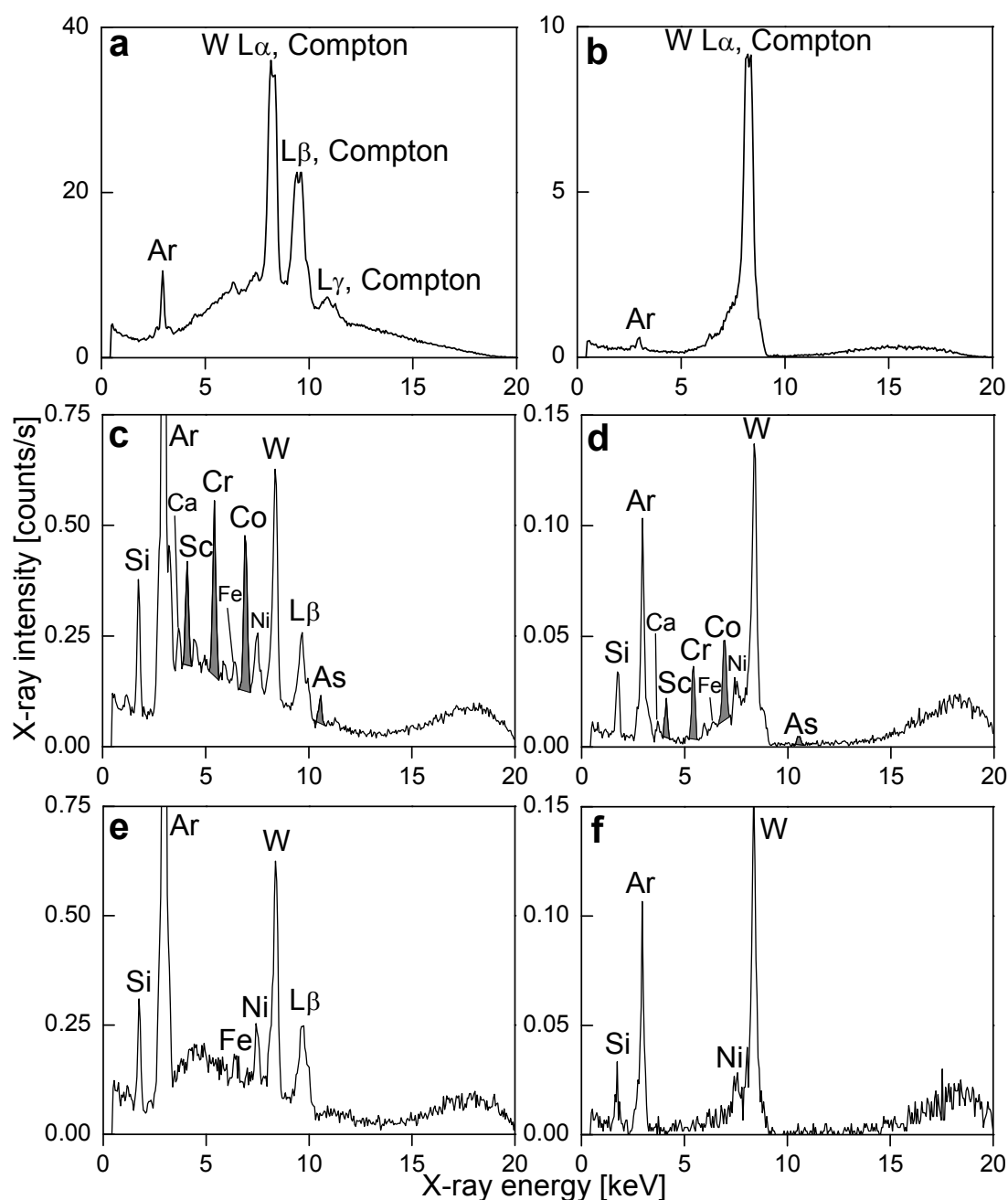


Figure 4.2. Spectra of scattered X-rays from a 1 cm thick acrylic board measured (a) without or (b) with a 40 μm thick Cu absorber, total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectra of an analyte containing 500 pg each of Sc, Cr, Co, and As measured (c) without or (d) with the absorber, and TXRF spectra of blank ultra pure water measured (e) without or (f) with the absorber. The scale of X-ray intensity in (a) is different from that in (b), that in (c) is different from those in (d), and that in (e) is different from those in (f). Grey areas in (c) and (d) indicate signals from the elements in the mixed standard solution.

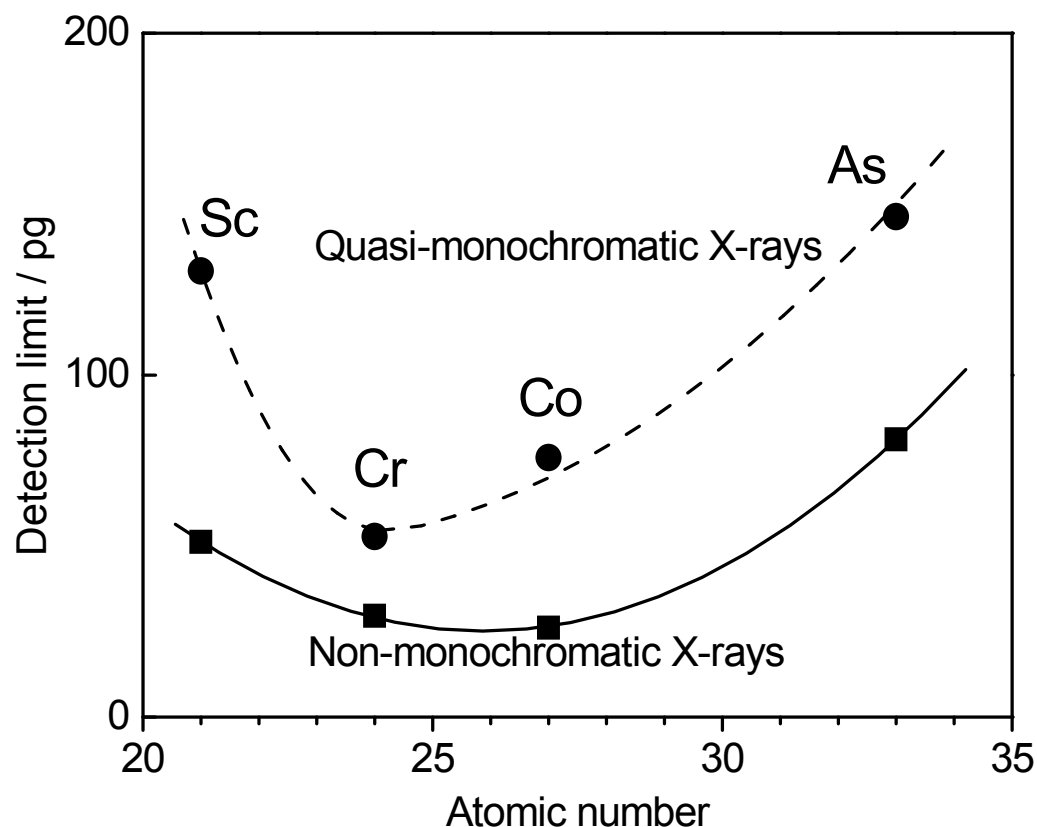


Figure 4.3. Detection limits obtained with the non-monochromatic X-rays (■) and the quasi-monochromatic X-rays (●). The solid and dashed lines guide readers' eyes.

X線管から発生するX線を単色化せずに用いる場合には各元素の吸収端エネルギー以上の入射X線の積算強度が準単色X線を用いる場合よりも強くなったので、元素の励起効率を高めることができた。非単色X線を用いると試料台からの散乱X線の強度も強くなったために各蛍光X線分析線のバックグラウンド強度も増加したが、それを補うほどに強い蛍光X線が得られたので検出下限を改善することができた。すなわち、本装置のように数WのX線管を用いる場合には、モノクロメータを用いて入射X線を単色化し元素の励起効率を下げてもバックグラウンドを下げる必要はなく、むしろ入射X線のエネルギー範囲および強度を落とさずに用い、本来得られる励起効率を維持することにより検出下限を改善できることがわかった。また、本装置のように微弱X線源を用いる場合でも発生するX線を単色化せずに用いることにより、数十pg

の検出下限が得られることが明らかになった。本装置では、X 線管と試料間の距離が約 3 cm と近かった。それ故、X 線管から発生する X 線の角度発散および空気からの吸収による入射 X 線の減衰を減らすことができた。非単色 X 線を用いたことと同様に X 線管と試料間の距離を短くしたことも元素の励起効率を高め、分析感度を改善することに寄与していた。

シンクロトロン放射光や回転対陰極 X 線管のような強力 X 線源からの X 線を非単色で用いると蛍光 X 線や散乱 X 線が過剰に発生し検出器を飽和させる場合がある。その時にはモノクロメータなどを用いて入射 X 線強度を弱める必要があるので、入射 X 線強度を落とすことなしに使用できる微弱 X 線源を用いることにより強力 X 線源を凌ぐ検出下限を得ることが可能になる。例えば、本装置により得られた検出下限は、回転対陰極 X 線管から発生する X 線を単色化して用いて得られた検出下限¹⁾と同等であった。このような理由により、本装置は単色化したシンクロトロン放射光にあと 3 桁にまで迫る検出下限を達成できたと考えられる。

4.3. L線励起による重元素の測定例

それぞれ 3 ng の Sc, Sb, La, Nd, Eu, Er, Pb を含む混合標準試料の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 4.4 に示す。Figure 4.4 は、X 線管の管電圧、管電流をそれぞれ 20 kV, 70 μ A, 入射 X 線の視射角を 0.05°として測定したスペクトルである。また、混合標準試料は、それぞれ 1 ppm の Sc, Sb, La, Nd, Eu, Er, Pb を含む混合標準溶液 3 μ L を滴下乾燥したものである。Figure 4.4 に示すように、K 線励起により 3 ng のスカンジウム、L 線励起によりそれぞれ 3 ng の La, Nd, Eu, Er, Pb を検出することができた。また、Sc K α , Sb, La, Nd, Eu, Er, Pb L α 線面積強度(counts/1800 s)は、それぞれ 1928, 381, 890, 1084, 1373, 1884, 353 であった。Sb, La, Nd, Eu, Er, Pb の L₃ 吸収端エネルギーは、それぞれ 4.1, 5.5, 6.2, 7.0, 8.4 keV である。したがって、Sb, La, Nd, Eu, Er は X 線管から発生する W L 特性 X 線および連続 X 線により励起されるが、Pb は連続 X 線のみから励起される。W L α 線、L β 線より低くかつこれら特性 X 線に近い吸収端エネルギーをもつ元素ほどこれら特性 X 線による励起効率が高くなるので、L 線励起では Er>Eu>Nd>La>Sb の順に蛍光 X 線強度は高くなった。W L α (8.40 keV), L β 線(9.67 keV)のピーク強度は連続 X 線よりも強かったので、これら特性 X 線と連続 X 線により励起される La, Nd, Eu, Er の励起効率は鉛よりも高くなった。一方、アンチモンの L₃ 吸収端エネルギーはタングステン特性 X 線から離れており、特性 X 線による励起効率は低くなるので、アンチモンの蛍光 X 線面積強度は鉛と同等であった。また、K 線励起により得られた Sc K α 線の面積強度は Er L α 線と同等であった。

混合標準試料に含まれるスカンジウム(3 ng)は第 4.2.2 項で測定した試料(0.5 ng)よりも多かった。これらの試料は同じ管電圧、管電流で測定したが、試料量の増加により蛍光 X 線面積強度は 1.4 倍に増加しただけであった。本項で測定した混合標準試料の滴下量(3 μ L)は第 4.2.2 項で測定した試料(1 μ L)よりも多かったため乾燥残さの面積が大きくなり、検出器に入りにくいまたは入らない蛍光 X 線が多くなったためと考えられる。

Figure 4.4 のスペクトルから得られた Sb, La, Nd, Eu, Er, Pb の検出下限を Figure 4.5 に示す。Figure 4.5 に示すように、アンチモンにおいて 1.5 ng、希土類元素および鉛において数百 pg の検出下限を得ることができた。

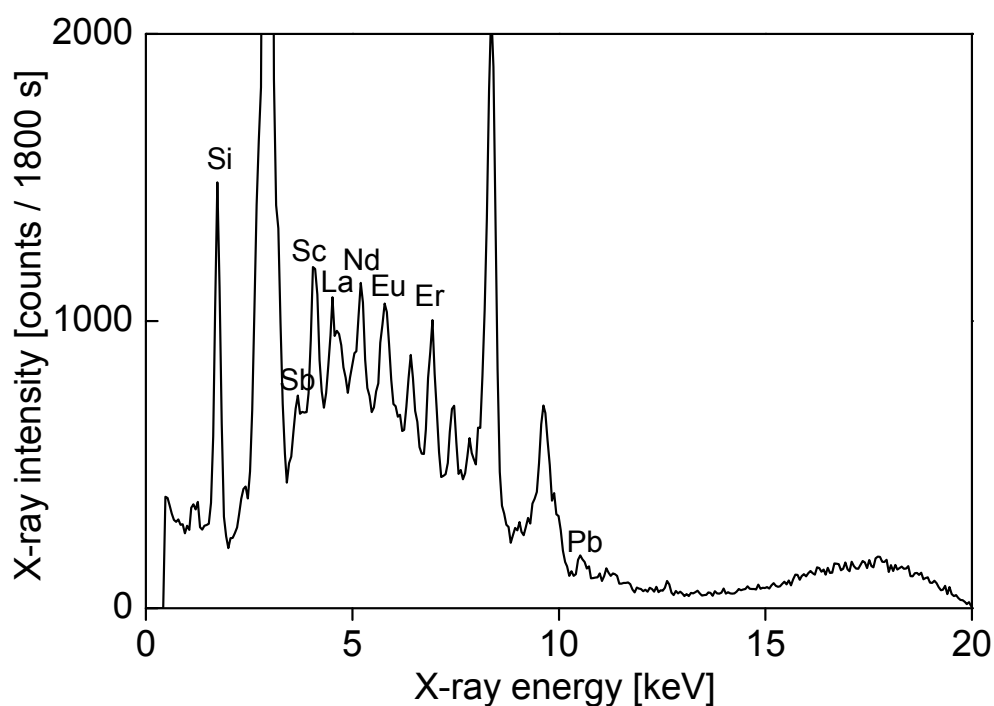


Figure 4.4. Representative total reflection X-ray fluorescence spectrum of an analyte containing 3 ng each of Sc, Sb, La, Nd, Eu, Er, Pb.

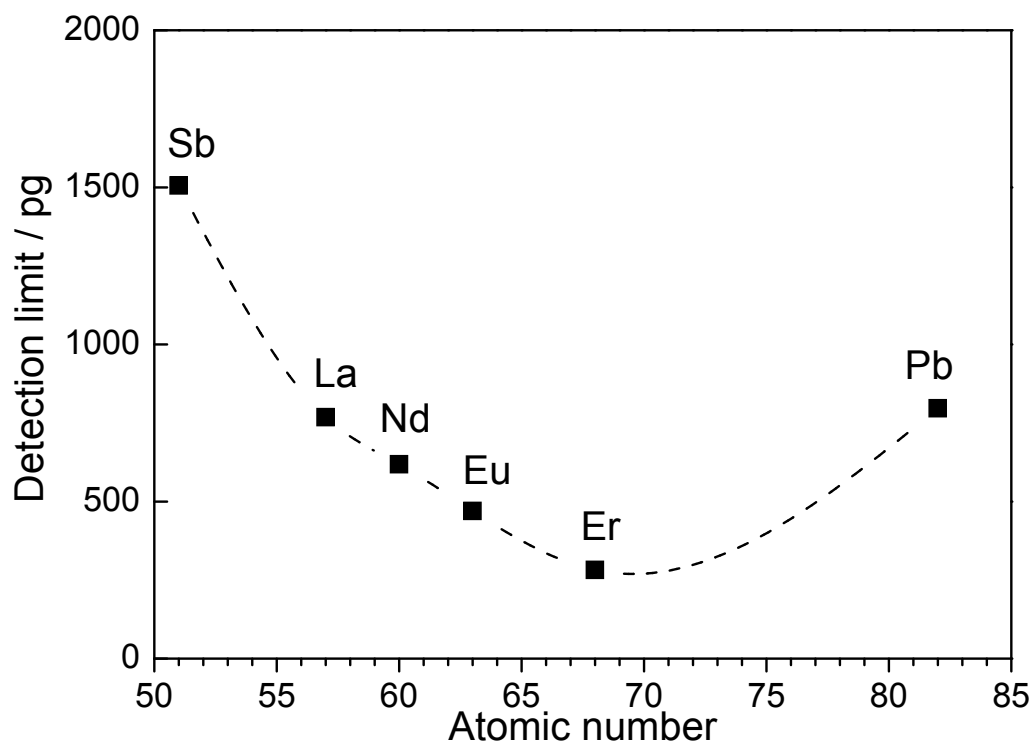


Figure 4.5. Detection limits obtained by *L*-line excitation. The dashed line guides readers' eyes.

4.4. カドミウムの測定例

厚さ 40 μm の Cu フィルターを用いない場合、用いる場合で得られた 200 ng のカドミウムの全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 4.6 に示す。Figure 4.6 は、X 線管の管電圧、管電流をそれぞれ 40 kV、50 μA 、入射 X 線の視射角を 0.05° として測定したスペクトルである。測定試料は、100 ppm のカドミウム標準溶液 2 μL を滴下乾燥したものである。Figure 4.6 に示すように、Cu フィルターを用いることで Cd $K\alpha$ 線のバックグラウンド強度が減少したので、Cu フィルターを用いない場合と比較して信号対バックグラウンド強度比は 1.3 倍に増加した。しかし、フィルターを用いることにより Cd $K\alpha$ 線面積強度も弱くなったので、フィルターを用いて得られた Cd の検出下限はフィルターを用いない場合と同等であり、ともに 20 ng であった。第 4.2.2 項で示したように、入射 X 線は完全に平行ではなくある角度で発散しており、一部の X 線が 15 keV の X 線の全反射臨界角(0.13°)以上の角度で試料に入射し、試料台から散乱されていた。したがって、Cd $K\alpha$ 線(23.2 keV)のバックグラウンドは高くなった。Figure 4.6 に示すよ

うに、Cd L α 線ピーク(3.1 keV)強度は K α 線よりも強かったが、Ar K 線と一部重なり合った。また、Figure 4.6 に示すように、管電圧を 40 kV にすると Fe, Ni の他、Pb, Mo, Ag, Sn も検出された。Ag, Sn, Pb は装置構成要素の電気回路に用いられている“はんだ”由来と考えられる。モリブデンの由来は明らかではないが、装置構成要素由来と考えられる。

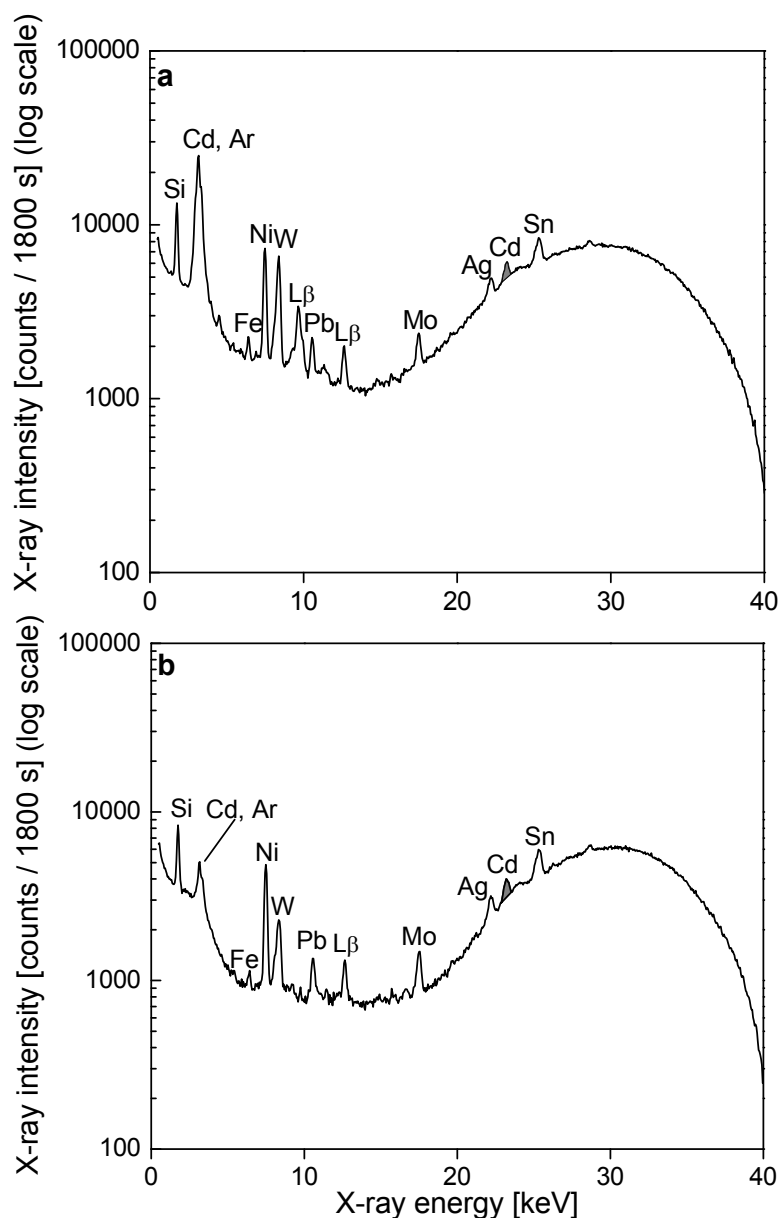


Figure 4.6. Total reflection X-ray fluorescence spectra of an analyte containing 200 ng of Cd measured (a) without or (b) with a 40 μ m thick Cu filter.

4.5. 鉛，ひ素を含む試料の測定例

それぞれ 0.5 ppm のひ素，鉛を含む混合標準溶液，0.5 ppm の鉛標準溶液，0.5 ppm のひ素標準溶液の全反射蛍光 X 線スペクトル例をそれぞれ Figure 4.7 に示す．各測定試料は，それぞれの試料溶液 5 μ L を滴下乾燥したものである． Figure 4.7 は，X 線管の管電圧，管電流をそれぞれ 20 kV，70 μ A，入射 X 線の視射角を 0.05° として測定したスペクトルである． Figure 4.7a に示すように，As K α 線と Pb L α 線は重なって現れた．通常，ひ素と鉛が含まれている試料を分析する場合には，前もって測定した鉛の L α /L β 強度比と分析試料のスペクトルに現れる Pb L β 線面積強度を用いて As K α 線面積強度を算出し，ひ素を定量する．また，鉛は L β 線面積強度を用いて定量する． Figures 4.7a および 4.7b に示すように，本装置を用いることにより数 ng の鉛から発生する L β 線を検出することができた．また， Figure 4.7b の Pb L α /L β 強度比(2.1)を用いて得られる As K α 線面積強度は 0.33 counts/s であり， Figure 4.7c の As K α 線面積強度(0.39 counts/s)と同等であった．本項ではひ素と鉛を含むモデル試料の測定を行ったが，本装置を用いることによりこれら元素を ng レベルで定量可能なことが示された．

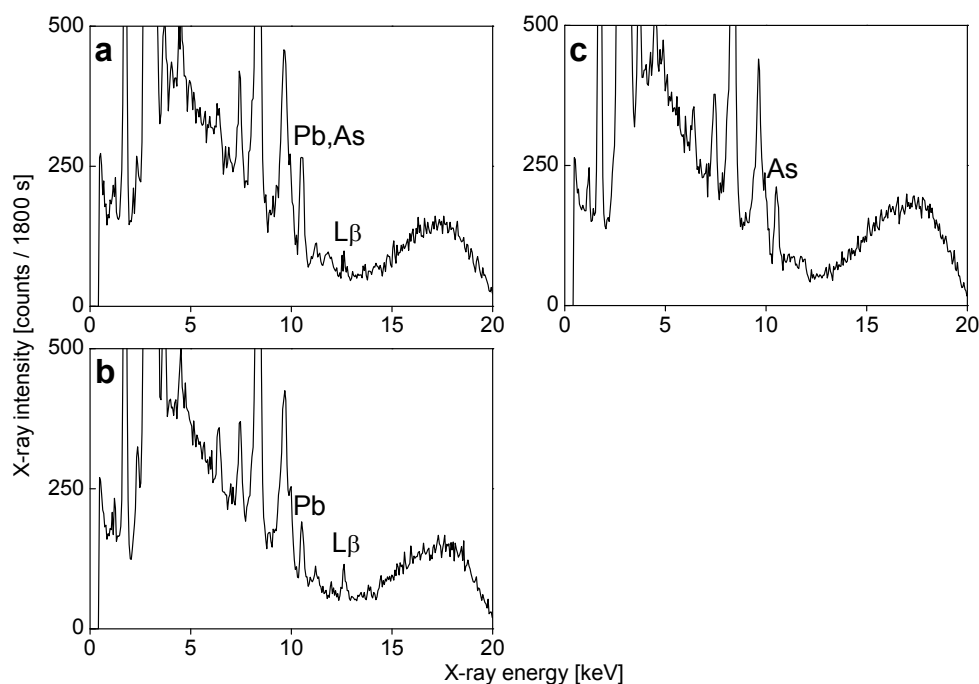


Figure 4.7. Total reflection X-ray fluorescence spectra of (a) an analyte containing 2.5 ng each of As and Pb, (b) an analyte containing 2.5 ng of Pb, and (c) an analyte containing 2.5 ng of As.

4.6. 本装置の応用例

4.6.1. 河川水

日本分析化学会無機成分分析用河川水標準物質(JSAC 0302-3)¹⁰⁾ の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 4.8 に示す. 含有元素の認証濃度と内標準法を用いた定量濃度を比較するために, 河川水標準物質と 10 ppm コバルト標準溶液を 9:1 の割合で混合した. 測定試料は, 10 μ L の滴下乾燥を 4 回繰り返したものである. Figure 4.8 に示すように, S, K, Ca, Mn, Cr, Fe を検出することができた. この河川水標準物質に含まれる主な元素の認証濃度および内標準法を用いて得た定量濃度の比較を Table 4.1 に示す. Table 4.1 に示すように, Ca, Cr, Fe の定量濃度の認証値からのずれは+20 %以内であった. 一方, K, Mn の定量濃度の認証値からのずれはそれぞれ-67, +140 %と大きくなった. Figure 4.8 に示すように, K K α 線は強い Ca K α 線と Ar K α 線に挟まれており, カリウムの蛍光 X 線面積強度を実際よりも過少に見積もったために定量濃度の認証値からのずれが大きくなったと考えられる.

河川水(鴨川, 京都市)と 10 ppm イットリウム標準溶液を 9:1 の割合で混合した試料の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 4.9 に示す. 内標準としてイットリウム標準溶液を添加した. 測定試料は 10 μ L の滴下乾燥を 3 回繰り返したものである. Figure 4.9 に示すように, 鴨川の水から S, K, Ca, Br, Sr を検出することができた. また, 内標準法を用いて得られた S, K, Ca, Br, Sr の定量濃度はそれぞれ 0.58 ppm, 0.14 ppm, 4.32 ppm, 0.10 ppm, 55 ppb であった.

以上のように, 本装置を用いて河川水に ppb または ppm 濃度含まれる元素を分析することができ, 河川の汚染状況を調査する目的で本装置を用いることができると考えられる.

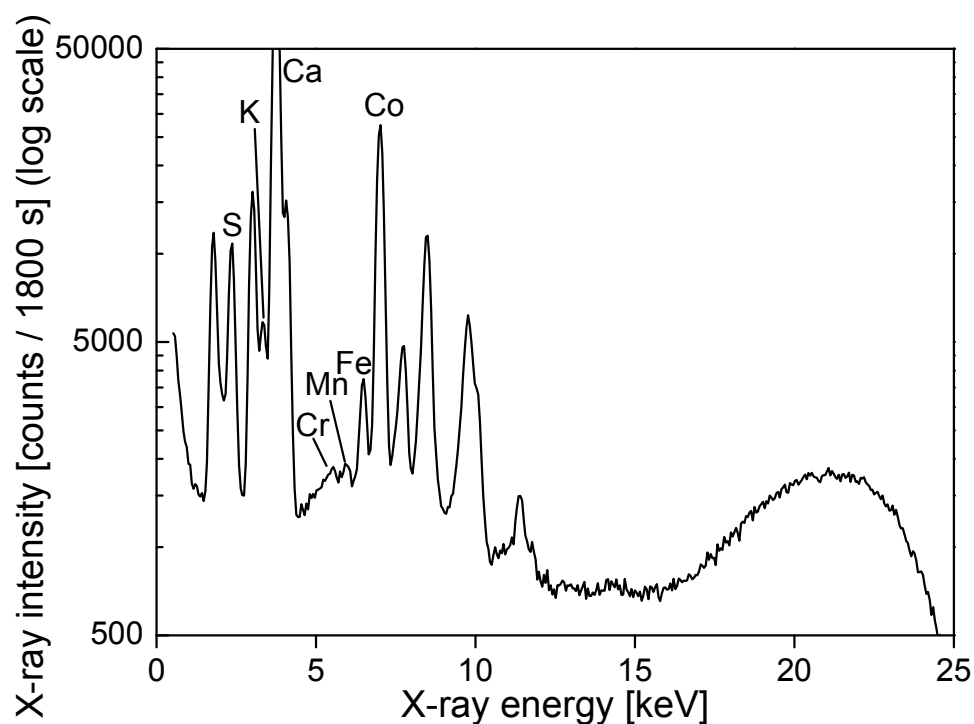


Figure 4.8. Representative total reflection X-ray fluorescence spectrum of the certified material of river water (JSAC 0302-3) containing 1 ppm of Co as the internal standard. The X-ray tube was operated at 25 kV and 200 μ A. The X-rays were incident on the quartz optical flat at a glancing angle of 0.04° .

Table 4.1. Comparison of the certified concentrations and quantified concentrations of elements in the certified material of riverwater (JSAC 0302-3).

	K	Ca	Cr	Mn	Fe
Certified concentration	0.6 ppm	13.0 ppm	10 ppb	5 ppb	58 ppb
Quantified concentration	0.2 ppm	15.0 ppm	12 ppb	12 ppb	64 ppb

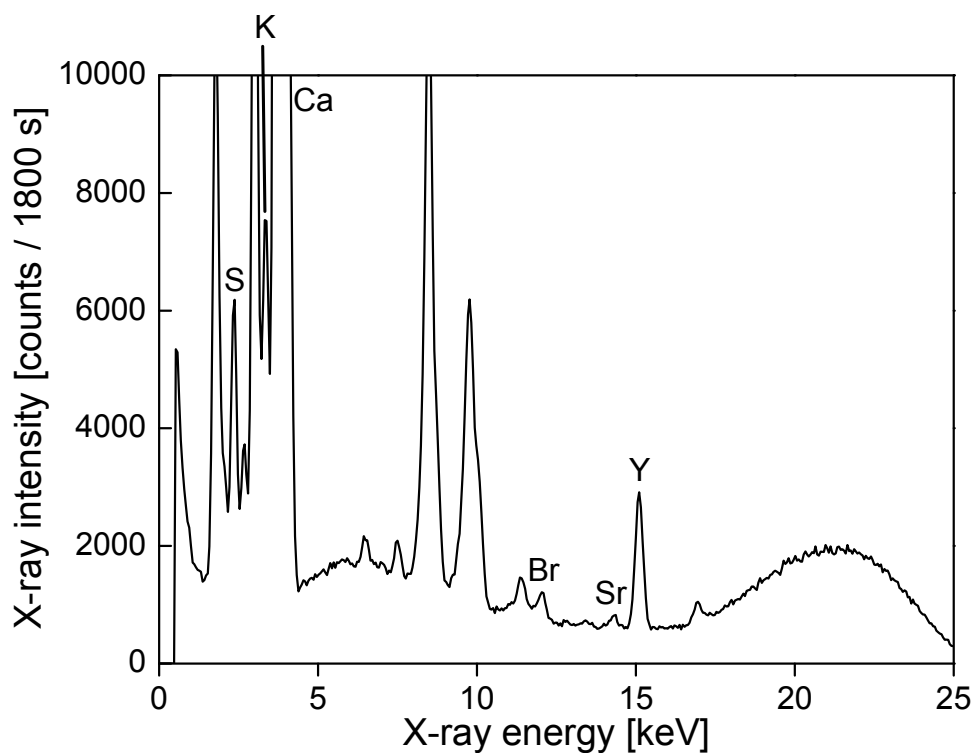


Figure 4.9. Representative total reflection X-ray fluorescence spectrum of river water (Kamogawa river, Kyoto) containing 1 ppm of Y as the internal standard. The X-ray tube was operated at 25 kV and 200 μ A. The X-rays were incident on the quartz optical flat at a glancing angle of 0.04° .

4.6.2. 飲料水

富士山麓天然水由来の飲料水の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 4.10 に示す. この飲料水は, 第 2.7 項で測定したものと同一であり, 62 ppb のバナジウム, 7.5 ppm のカルシウム, 1 ppm のカリウムが含まれていた. 5 μ L の滴下乾燥を 4 回繰り返したものを測定した. Figure 4.10 に示すように, 飲料水から V, Ca, K を検出することができた. また, 本装置は第 2 章で示した装置よりも 3d 遷移金属における検出下限を 2 桁改善したので, 試料量を第 2 章で用いた量の 1/6 にしても ppb 濃度のバナジウムを検出することができた.

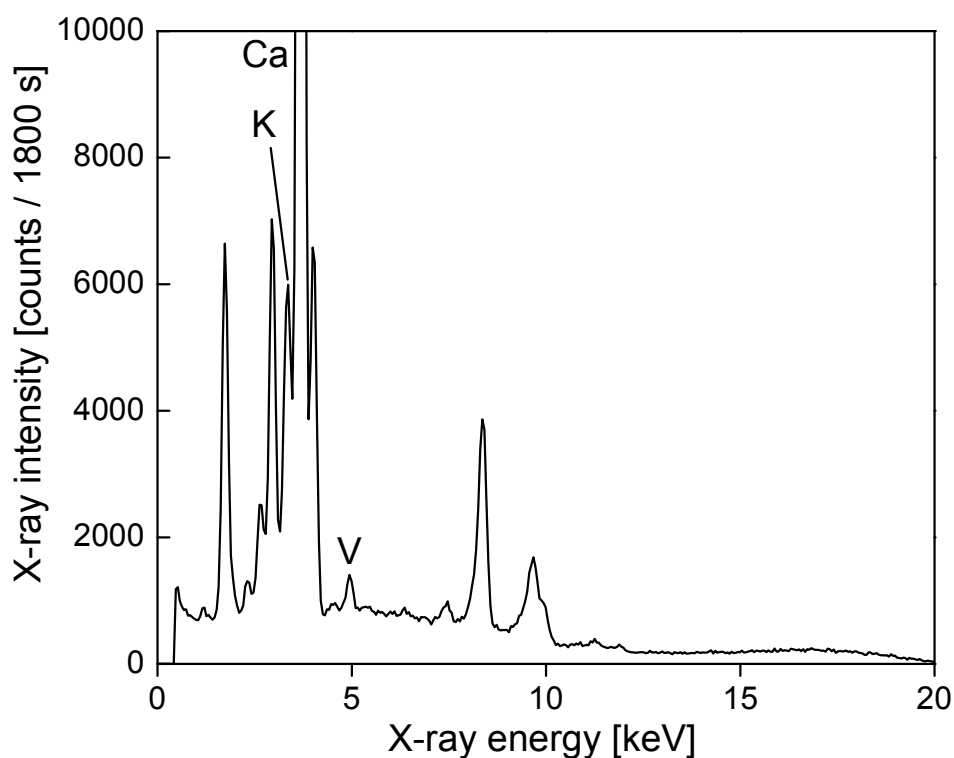


Figure 4.10. Representative total reflection X-ray fluorescence spectrum of bottled drinking water. The X-ray tube was operated at 20 kV and 70 μ A. The X-rays were incident on the quartz optical flat at a glancing angle of 0.05°.

4.6.3. 土壌浸出水

土壌標準試料(KKS-1100-008, 鋼管計測株式会社 (現 JFE テクノリサーチ))の浸出水の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 4.11 に示す. 1077 ppm の鉛, 408 ppm のひ素, 314 ppm のセレンを含む土壌標準試料 0.1 g を 1 mL の超純水に 1 日間浸漬し, その浸出水 10 μ L を測定試料とした. Figure 4.11 に示すように, 土壌由来の Pb, As, Se を検出することができた. また, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe が浸出水から検出された. 以上のように, 土壌中の有害元素による周辺環境の汚染可能性を評価する目的で本装置を適用可能と考えられる.

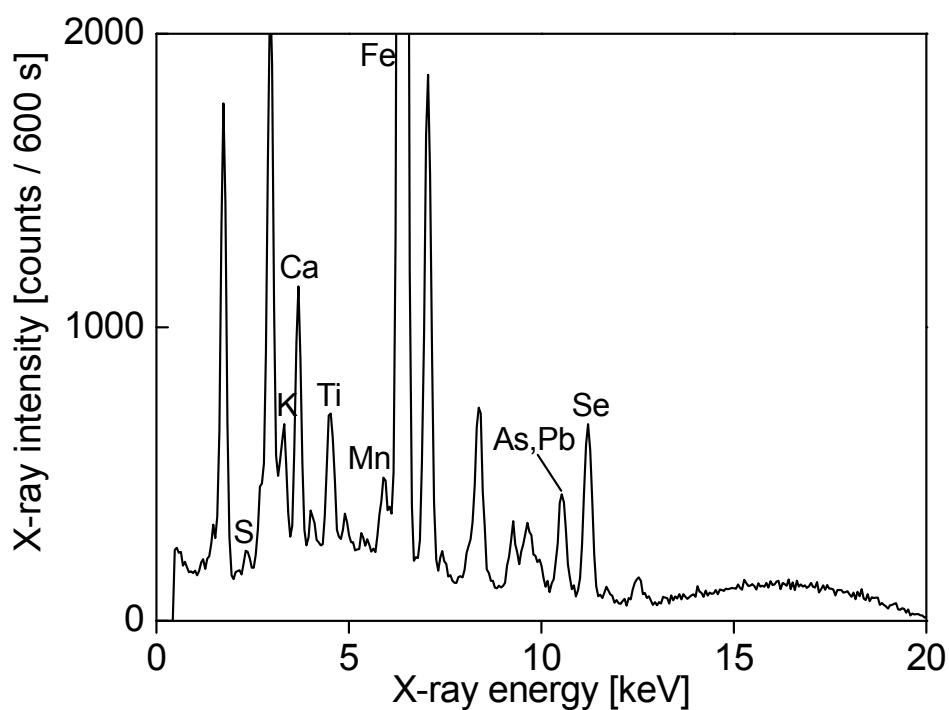


Figure 4.11. Representative total reflection X-ray fluorescence spectrum of a leaching solution of the standard material of soil. The X-ray tube was operated at 20 kV and 70 μ A. The X-rays were incident on the quartz optical flat at a glancing angle of 0.05°.

4.6.4. 金属材料浸出水

はんだ浸出水の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 4.12 に示す．未使用のはんだ 5 片(それぞれ長さ約 1 cm)を常温の大気下で超純水に 7 日間浸漬後，その浸出水を 10 ppm コバルト標準溶液と 9:1 の割合で混合し測定試料とした．コバルトは，浸出水の含有元素を定量するために内標準元素として添加した．Figure 4.12 に示すように，はんだ由来の鉛を検出することができた．内標準法により得られた鉛の濃度は 10 ppm であった．その他，S，Ca，Br も検出された．一方，はんだの主成分である“すず”は検出されなかった．これは，鉛と異なり，はんだ中のすずは超純水に溶出しにくかったためと考えられる．金属材料の浸出水を分析することによって，その耐食性を調べることが可能であり，このような目的で本装置を用いることができると考えられる．

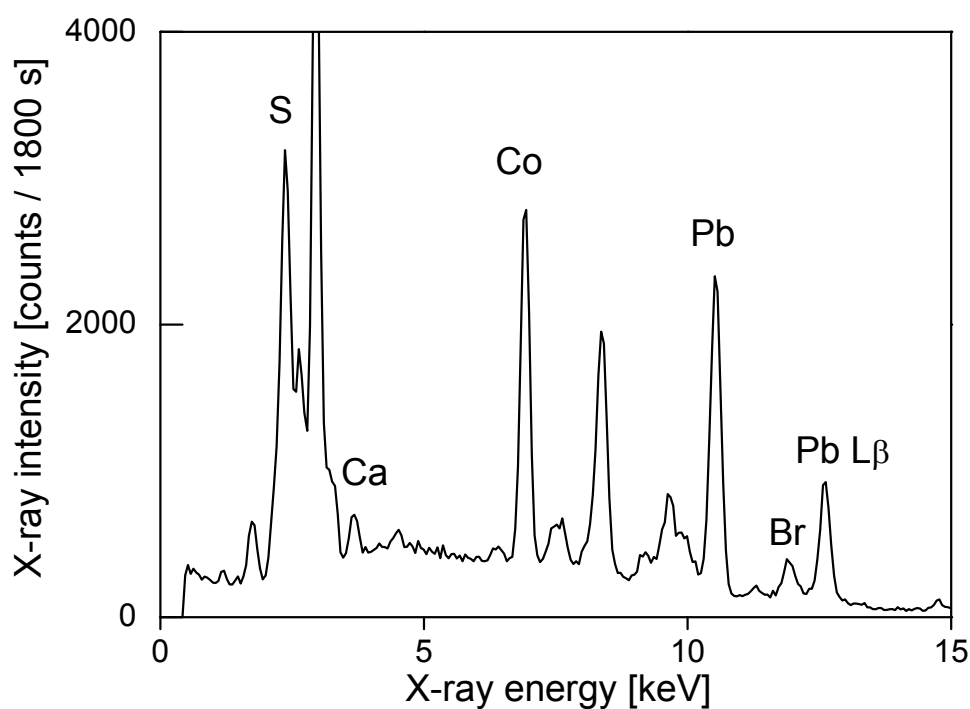


Figure 4.12. Representative total reflection X-ray fluorescence spectrum of a leaching solution of solder containing 1 ppm of Co as the internal standard. The X-ray tube was operated at 20 kV and 70 μ A. The X-rays were incident on the quartz optical flat at a glancing angle of 0.05°.

4.6.5. プラスチック製品浸出水

100 円均一店で購入したプラスチック製品浸出水の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 4.13 に示す. プラスチック製品の切片(0.2 g)を 1 M 硝酸 1 mL に 1 日間浸漬した後, その浸出水をさらに 1 M 硝酸で 10 倍希釈したもの 10 μ L を測定試料とした. Figure 4.13 に示すように, プラスチック製品の浸出水から鉄やマンガンの他, 有害元素の鉛が検出された. このように生活用品の浸出水を分析し, 有害元素の有無を確認することにより, 子供がなめて健康を害する可能性を評価することができる.

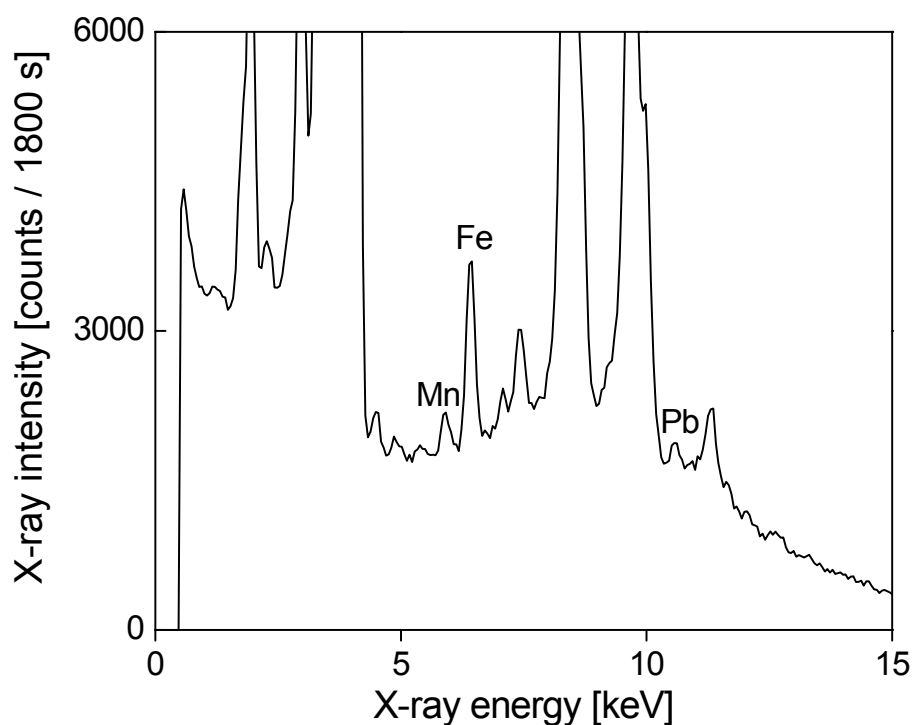


Figure 4.13. Total reflection X-ray fluorescence spectrum of a leaching solution of a plastic product for daily use. The X-ray tube was operated at 20 kV and 100 μ A. The X-rays were incident on the quartz optical flat at a glancing angle of 0.04°.

4.6.6. 口紅

口紅の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 4.14 に示す．口紅を石英オプティカルフラットに塗り測定した．Figure 4.14 に示すように，口紅から S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Br が検出された．本項では鉛のような有害元素は検出されなかったが，口紅のような身体に塗る製品を分析し有害元素が含まれていないかを確認することにより，その製品が健康を害する可能性の有無を確認することができる．

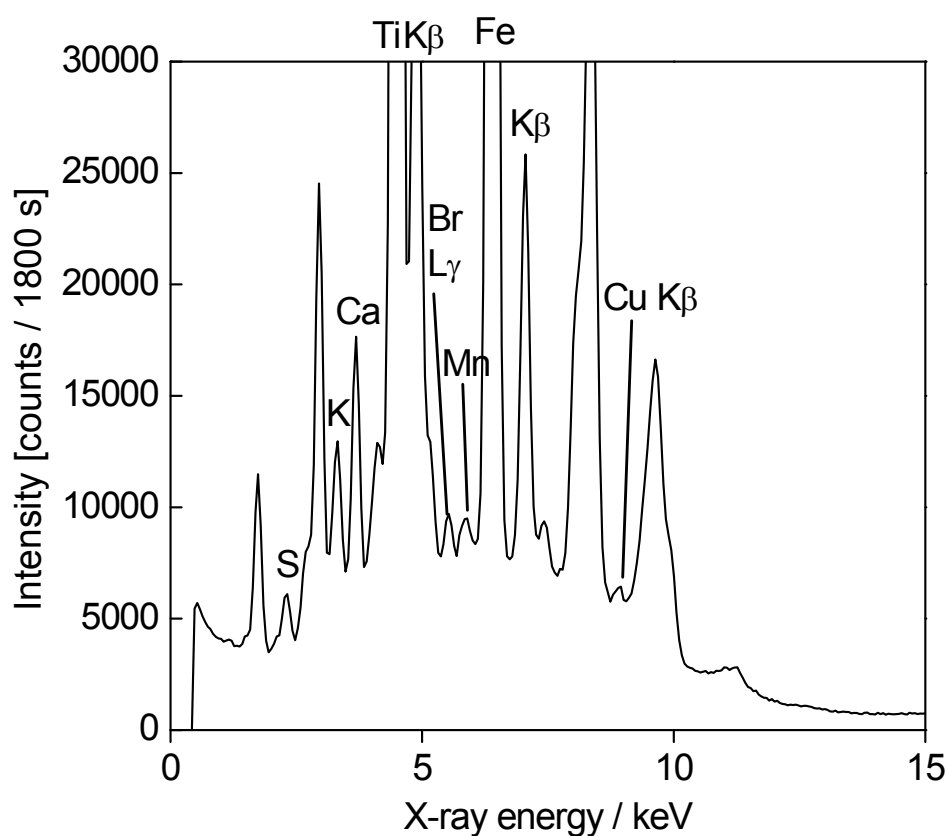


Figure 4.14. Total reflection X-ray fluorescence spectrum of a lipstick. The X-ray tube was operated at 25 kV and 200 μ A. The X-rays were incident on the quartz optical flat at a glancing angle of 0.04° .

4.6.7. 頭髪

毛髪に含まれる微量元素を分析することにより、健康状態を調べることができると考えられており、疾病の診断や予防の目的で毛髪の微量元素を分析する試みが行われている¹¹⁾。本装置を用いて測定した20代男性2人から得た頭髪(頭髪A, 頭髪B)の全反射蛍光X線スペクトル例をFigure 4.15示す。頭髪1本を長さ6 mm, または7 mmに切り、石英オプティカルフラットにのせて測定した。スペクトルは頭髪を構成しているたんぱく質(ケラチン)由来の硫黄のピーク強度で規格化した。頭髪AからはS, K, Caが検出された。一方、頭髪BからはS, K, Ca, Feが検出された。硫黄の濃度を1%とした時に、頭髪A中のK, Caの濃度はそれぞれ800, 1000 ppm, 頭髪B中のK, Ca, Feの濃度はそれぞれ250, 2000, 140 ppmであった。一般に頭髪の厚さは0.1 mmであり、このような試料を測定する場合には入射X線の試料による吸収および散乱の影響は無視できなくなる。入射X線は全反射しないが、本装置を用いることにより、わずか1本の頭髪を採取し特別な試料調整なしに測定することでppmオーダーの元素を検出し、個人差に応じた含有元素濃度の差異を観察することができた。

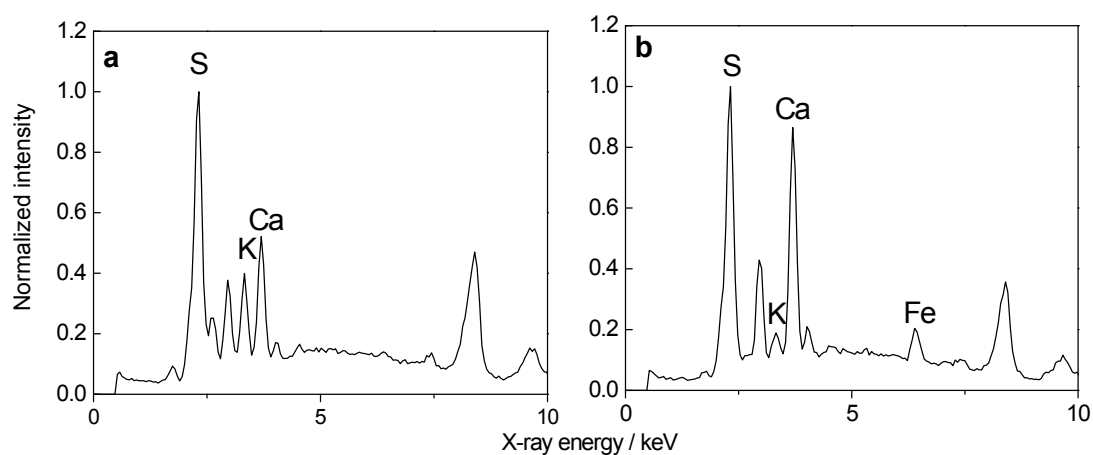


Figure 4.15. Total reflection X-ray fluorescence spectra of hairs (a) A and (b) B. The X-ray tube was operated at 25 kV and 200 μ A. The X-rays were incident on the quartz optical flat at a glancing angle of 0.04°.

4.6.8. 健康食品

天然ゼオライト鉱石が原材料の健康食品(液体)の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 4.16 に示す. 健康食品と 10 ppm イットリウム標準溶液を 9:1 の割合で混合したもの 10 μ L を測定した. 内標準としてイットリウム標準溶液を添加した. Figure 4.16 に示すように, 健康食品から K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Rb, Sr が検出された. 内標準法を用いて得た K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Rb, Sr の定量濃度は, それぞれ 4.6 ppm, 6.6 ppm, 0.5 ppm, 21 ppb, 55 ppb, 3.9 ppm, 0.2 ppm, 0.5 ppm であった. 本装置を用いることにより, 表示成分が含まれているかを確認したり, 表示成分以外に含まれている成分を分析し健康に害はないかを確認することができる.

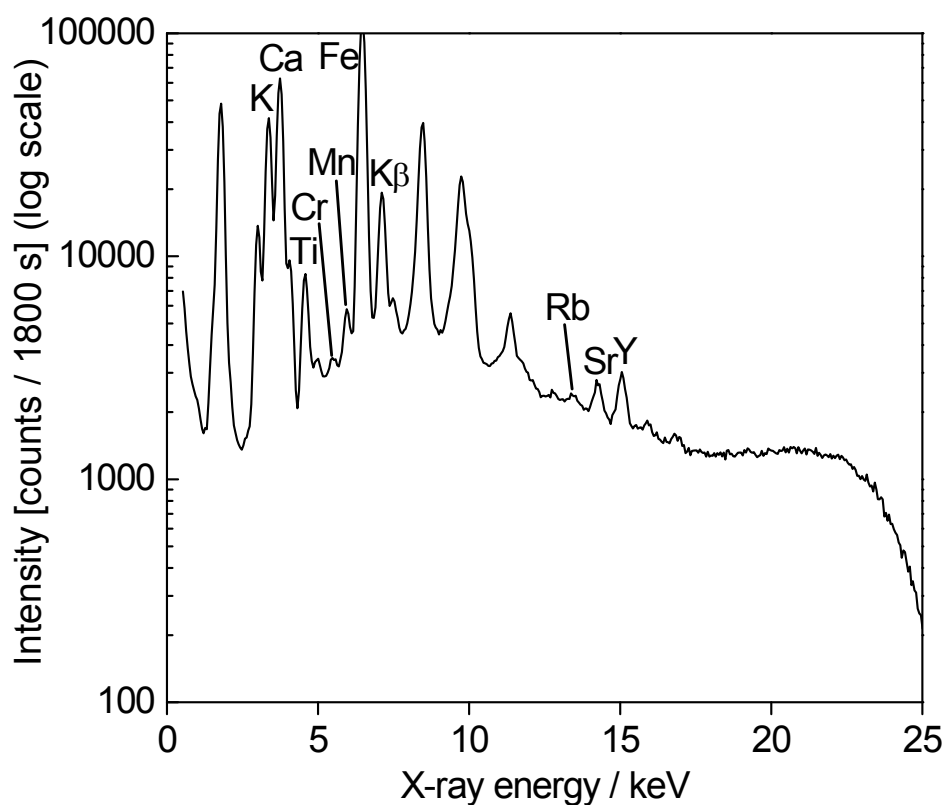


Figure 4.16. Total reflection X-ray fluorescence spectrum of a dietary supplement (liquid) containing 1 ppm of Y as the internal standard. The X-ray tube was operated at 25 kV and 200 μ A. The X-rays were incident on the quartz optical flat at a glancing angle of 0.04°.

4.6.9. アルコール飲料

2 種の蒸留酒 (ジン, 台湾産の高粱酒) の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 4.17 に示す. それぞれの蒸留酒と 10 ppm イットリウム標準溶液を 9:1 の割合で混合したものの 10 μL を測定した. 内標準としてイットリウム標準溶液を添加した. Figure 4.17 に示すように, ジンからはカルシウム, 鉄が検出された. 一方, 高粱酒からは S, K, Ca, Mn, Fe, Br が検出された. 含有元素の定量濃度は ppb から ppm 濃度であった. アルコール飲料に含まれる元素は, 水や穀物のような原材料由来のものや製造工程で混入するものであり, 味に影響を及ぼす可能性がある. 製品の品質を評価する目的で本装置を適用可能と考えられる.

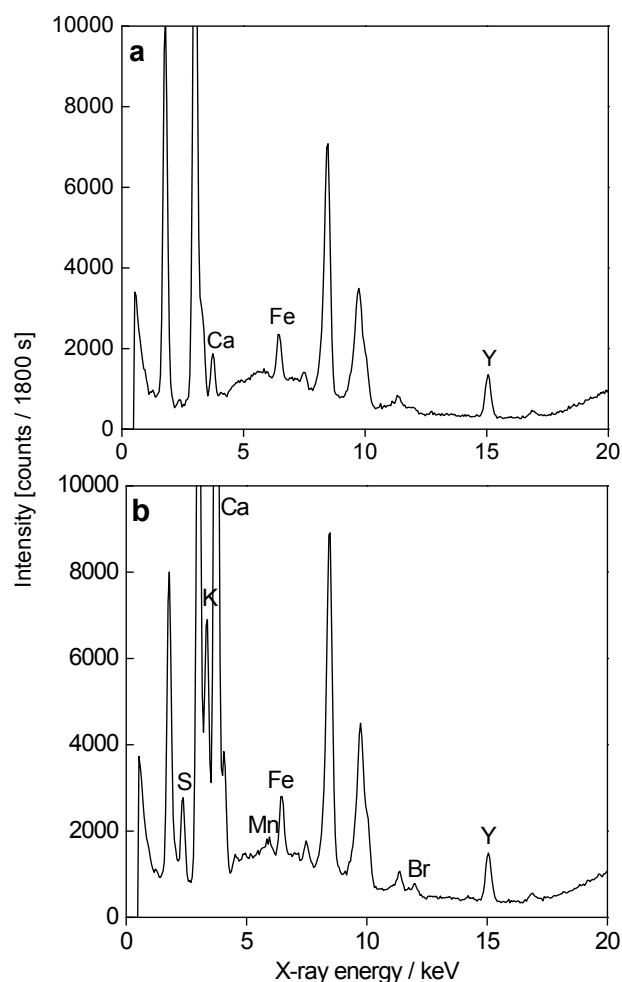


Figure 4.17. Total reflection X-ray fluorescence spectra of alcoholic beverages ((a) gin and (b) kaoliang liquor produced in Taiwan). Each beverage contained 1 ppm of Y as the internal standard. The X-ray tube was operated at 25 kV and 200 μA . The X-rays were incident on the quartz optical flat at a glancing angle of 0.04° .

4.7. まとめ

全反射蛍光 X 線分析では入射 X 線を単色化することが分析感度を改善するために必要不可欠と考えられ、強力な X 線源をモノクロメータと組み合わせて用いることで検出下限が改善されてきた。しかし、本章において、全反射蛍光 X 線分析では、入射 X 線を単色化することによりスペクトルのバックグラウンドを下げることはできるが、各元素の吸収端エネルギー以上の X 線の積算強度が弱くなるために元素の励起効率が著しく低下し、検出下限が悪くなることを示した。すなわち、X 線源から発生する X 線のエネルギー範囲および強度を落とさずに用い、本来得られる励起効率を維持することにより検出下限を改善できることを明らかにした。本章では、1 W の X 線管から発生する X 線を単色化せずに用いることでシンクロトロン放射光にあと 3 桁に迫る数十 pg の検出下限を得ることに成功し、この微弱な非単色 X 線を使用する方法により高感度ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を開発することに成功した。第 2 章で示したハンディー全反射蛍光 X 線分析装置では分析できなかった鉛、ひ素もサブ ng レベルで検出できることを明らかにした。また、本装置を用いて飲料、河川水、土壤浸出水、金属材料浸出水、頭髮、生活用品浸出水などを測定し、ppb または ppm 濃度の元素を分析することができた。

参考文献

- 1) A. Iida, Y. Gohshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 1543 (1984).
- 2) A. Iida, A. Yoshinaga, K. Sakurai, Y. Gohshi, *Anal. Chem.* **58**, 394 (1986).
- 3) P. Wobrauschek, R. Görgl, P. Kregsamer, C. Streli, S. Pahlke, L. Fabry, M. Haller, A. Knochel, M. Radtke, *Spectrochim. Acta Part B* **52**, 901 (1997).
- 4) N. Awaji, S. Ozaki, J. Nishino, S. Noguchi, T. Yamamoto, T. Syoji, M. Yamagami, A. Kobayashi, Y. Hirai, M. Shibata, K. Yamaguchi, K-Y. Liu, S. Kawado, M. Takahashi, S. Yasuami, I. Konomi, S. Kimura, Y. Hirai, M. Hasegawa, S. Komiya, T. Hirose, T. Okajima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1252 (2000).
- 5) P. Pianetta, K. Baur, A. Singh, S. Brennan, J. Kerner, D. Werho, J. Wang, *Thin Solid Films* **373**, 222 (2000).
- 6) K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue, N. Yagi, *Anal. Chem.* **74**, 4532 (2002).
- 7) P. Wobrauschek, P. Kregsamer, W. Ladisich, R. Rieder, C. Streli, *Spectrochim. Acta, Part B* **48**, 143 (1993).
- 8) R. P. Pettersson, J. Boman, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **371**, 553 (1996).
- 9) N. Sasaki and J. Kawai, "Effect of excitation energy on the Pb L α /L β intensity ratio", *Book of Abstracts, European Conference on X-ray Spectrometry 2008*, Cavtat, 2008
- 10) 川瀬晃, 大橋和夫, 赤羽勤子, 黒岩貴芳, 村山真理子, 芳村一, 吉永淳, 上本道久, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田衛: 分析化学 **55**, 882 (2006).
- 11) W. M. Kwiatek, M. Cholewa, J. Kajfosz, K. W. Jones, R. E. Shore, A. L. Redrick, *Nucl. Instrum. Meth. B* **22**, 166 (1987).

第 5 章

分析感度改善のための試料量，視射角，管電圧，管電流の最適化

本章では，本装置の分析感度を改善するために最適な試料量，視射角，管電圧，管電流を検討した．最適な視射角，管電圧，管電流を用い，試料量(試料乾燥残渣の重量)を少なくして測定を行うことにより，検出下限を約 10 pg に改善することに成功した．

なお，本章の最適な試料量の検討については以下の論文に基づいている

第5.2項：国村伸祐，井田博之，河合潤，X線分析の進歩，**40**，243 (2009) (S. Kunimura, H. Ida, J. Kawai, Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan **40**, 243 (2009)).

5.1. はじめに

全反射蛍光 X 線分析では，入射 X 線を単色化^{1,2)}しスペクトルのバックグラウンドを減少させることで分析感度を改善できると考えられ，回転対陰極 X 線管^{1, 3)}やシンクロトロン放射光^{2, 4-7)}のような強力 X 線源だけでなく，40 から 50 W の X 線管^{8, 9)}も通常モノクロメータと組み合わせて用いられてきた．しかし，筆者らは，全反射蛍光 X 線分析では入射 X 線を単色化せずに用いる方が検出下限を改善できることを実験で明らかにした(第 4.2.2 項参照)．すなわち，入射 X 線のエネルギー範囲および強度を落とさずに用い本来得られる元素の励起効率を維持することで分析感度を改善できることを示し，1 W の X 線管を使用する場合でも発生する X 線を単色化せずに用いることで数十 pg の検出下限が得られることを明らかにした．一方，シンクロトロン放射光のような強力 X 線源からの X 線を非単色で用いると蛍光 X 線や散乱 X 線が過剰に発生し検出器が飽和する場合があります，その時にはモノクロメータなどを用いて入射 X 線強度を落とす必要がある．このような理由から，筆者らは，入射 X 線強度を弱める必要のない微弱 X 線源からの非単色 X 線を用いる方が高強度 X 線源から取り出した単色化 X 線よりも励起効率が良くなり，検出下限の改善のために有効になる場合があることを指摘した．また，本装置のように非単色 X 線を用いる場合には試料量を少なくすることにより試料自体からの入射 X 線の散乱を減少させることができ，元素の励起効率を減少させることなしにスペクトルのバックグラウンドを減少させることができる．したがって，本装置では試料量を少なくするほどに検出下限を改善できると考えられ

る.

本章では、本装置の分析感度を改善するために最適な試料量、管電圧、管電流（これら最適値も X 線管パワー、ターゲット、共存元素によって変化する）を検討した。また、第 2.3 項で示したように各元素の検出下限は入射 X 線の視射角に応じて変化するるので、検出下限を良くするために最適な視射角の検討も行った。

5.2. 最適な試料量の検討

ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の詳細は第 4.2.1 項に示したが、本項では X 線源として最大管電圧、管電流がそれぞれ 40 kV、100 μ A のロジウムターゲット X 線管“40 kV Magnum”（Moxtek 製）を用いた。それぞれ 100 ng の Sc, Cr, Co, Zn, As, Sr を含む混合標準試料（Sample 1）、それぞれ 1 ng の Sc, Cr, Co, Zn, As, Sr を含む混合標準試料（Sample 2）および超純水を滴下乾燥した試料（ブランク試料）の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 5.1 に示す。また、Sample 1、Sample 2 のスペクトルから計算した検出下限を Figure 5.2 に示す。Sample 1 は、それぞれ 10 ppm の Sc, Cr, Co, Zn, As, Sr を含む混合標準溶液 10 μ L を滴下乾燥して作製し、Sample 2 は、それぞれ 0.1 ppm の Sc, Cr, Co, Zn, As, Sr を含む混合標準溶液 10 μ L を滴下乾燥して作製した。Figure 5.1 は、X 線管の管電圧、管電流をそれぞれ 30 kV、50 μ A として測定したスペクトルである。Figure 5.1 に示すように、試料の含有元素の量を 100 倍にすることにより、蛍光 X 線面積強度および低エネルギーから 15 keV までのスペクトルバックグラウンド強度がともに強くなった。例えば、Cr および Sr の $K\alpha$ 線の面積強度（counts/1800 s）は 2436 \rightarrow 63171（Cr）、179 \rightarrow 12938（Sr）へと増加し、これらの蛍光 X 線分析線のバックグラウンド強度（counts/1800 s）はそれぞれ 3708 \rightarrow 9103（Cr のバックグラウンド）、2326 \rightarrow 3778（Sr のバックグラウンド）へと増加した。Sample 2 とブランク試料のスペクトルのバックグラウンド強度には変化がみられなかった。Figure 5.1 に示すように、15 keV 以上のエネルギーをもつ入射 X 線の試料台上での反射率は低かったので、Sample 1、Sample 2 およびブランク試料のスペクトルの 15 keV 以上のバックグラウンド強度には変化がみられない。Figure 5.2 に示すように、試料量を百分の一にすることにより検出下限を 1 桁程度改善することができ、数十から数百 pg の検出下限を得た。ロジウムターゲット X 線管を用いて得られた検出下限はタングステンターゲット X 線管を用いた場合(第 4.2.2 項参照)よりも 2 から 4 倍高かった。X 線管から発生する連続 X 線の強度はターゲット材の原子番号に比例して大きくなる¹⁰⁾。タングステン管(タングステンの原子番号：74)から発生する連続 X 線の強度の方がロジウム管(ロジウム：45)よりも強かったので、タングステン管を用いる方が元素の励起効率を高め検

出下限を改善するために有効であった。一方、タングステン管から発生する X 線を用いる場合にはターゲット材由来の W L α 線(8.4 keV)が Zn K α 線(8.6 keV)と一部重なるので、微量な亜鉛を分析することはできないが、ロジウム管を用いる場合には亜鉛において約 100 pg の検出下限を得ることができた。

入射 X 線が全反射するならば、試料量が 100 倍になると蛍光 X 線面積強度は 100 倍になるが、試料量の増加によりバックグラウンド強度は変わらないはずである。しかし、実際には、試料量の増加に伴い試料残渣による X 線の散乱が増加するので、各蛍光 X 線分析線のバックグラウンド強度は 2 から 3 倍に増加した。また、散乱 X 線強度の増加に伴い蛍光 X 線の励起への反射 X 線の寄与が減少したので、Sample 1 の含有元素の量は Sample 2 の 100 倍だったにもかかわらず、蛍光 X 線面積強度は元素にもよるが 30 から 70 倍にしか増加しなかった。したがって、非単色 X 線を用いる場合には、試料量を少なくするほど散乱 X 線が減少し、蛍光 X 線の励起への反射 X 線の寄与が増加するので分析感度が改善される。すなわち、検出可能な濃度の元素が含まれている必要はあるが、スペクトルのバックグラウンド強度がブランク試料と同等になるくらい試料量を少なくすることにより、高感度に元素を分析できる。本項における実験では、試料の含有元素の量がそれぞれ 1 ng の時にスペクトルのバックグラウンド強度がブランク試料と同等であったので、この試料量は高感度分析のために最適な量であった。

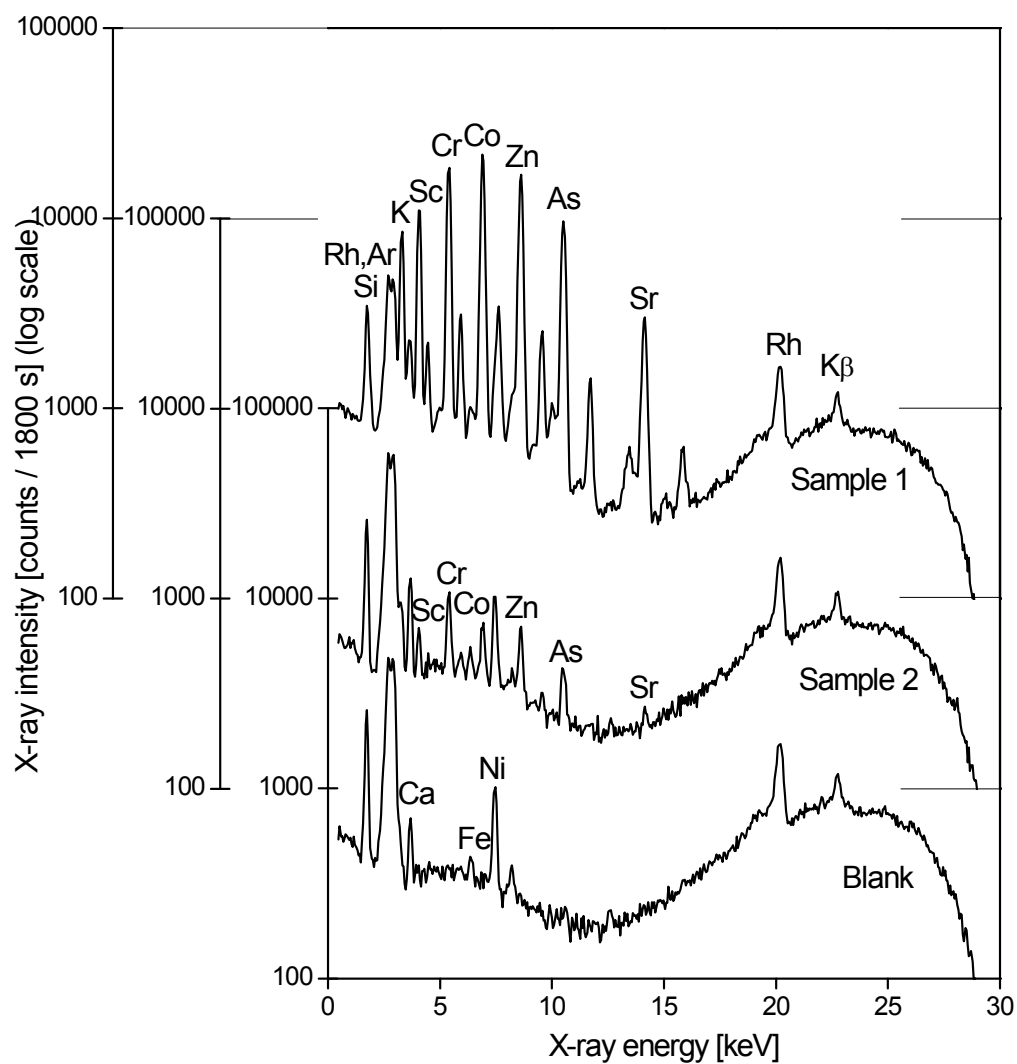


Figure 5.1. Total reflection X-ray fluorescence spectra of Sample 1 (100 ng each), Sample 2 (1 ng each), and blank ultra pure water. In Y-axes, the left, middle, and right scales are for the spectra of Samples 1 and 2 and blank ultra pure water, respectively. The X-rays were incident on a quartz optical flat at a glancing angle of 0.05° .

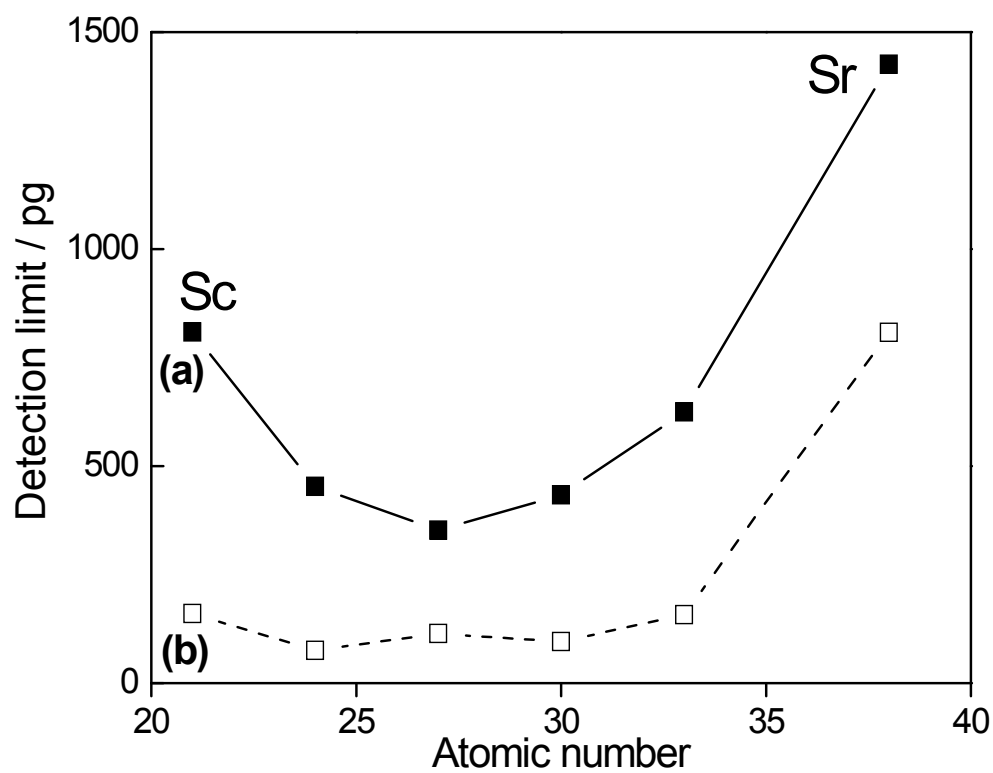


Figure 5.2. Detection limits estimated from the measurements of Samples (a) 1 and (b) 2.

5.3. 最適な視射角の検討

本項では、第4章と同様にX線源として最大管電圧、管電流がそれぞれ50 kV, 200 μ A のタングステンターゲットX線管“50 kV Magnum”(Moxtek)を用いた。視射角 0.00°, 0.05°, 0.10°, 0.15°, 0.20°の条件で測定したそれぞれ1 ng の Sc, Cr, Co, As を含む混合標準試料の蛍光X線スペクトル例を Figure 5.3 に示す。混合標準試料は、それぞれ0.1 ppm の Sc, Cr, Co, As を含む混合標準溶液10 μ L を滴下、乾燥したものである。また、X線管の管電圧、管電流をそれぞれ25 kV, 50 μ A として測定した。また、25 keV のX線の全反射臨界角度は0.08°である。Figure 5.3 に示すように、視射角の増大に伴いスペクトルのバックグラウンドが高くなり、視射角を0.10°以上にするとひ素を検出できなくなった。視射角を25 keV のX線の全反射臨界角度以下にして測定することにより、1 ng の各元素を検出することができた。本装置では、ゴニオメータを用い試料を傾けることにより視射角を調整しているが、第4.2.2項で示したように入射X線の角度発散のために視射角を0.00°にしてもスペクトルにバックグラウンドが現れた。視射角が0.00°の時でもスペクトルの20 keV 辺りの領域に“こぶ”が現れたので、この条件において入射X線は、少なくとも20 keV の全反射臨界角(0.09°)以上の角度で試料に入射していたと考えられる。それぞれの視射角での測定により得られた各元素の検出下限を Figure 5.4 に示す。Figure 5.4 に示すように、コバルト、ひ素の検出下限は0.05°の時に最も低くなった(良くなった)。0.10°の時の Sc, Cr K α 線の信号対バックグラウンド強度比は0.05°の時よりも低かったが、信号強度が0.05°の時よりも3から4倍強かったので、視射角が0.05°の測定で得られたスカンジウムおよびクロムの検出下限は0.10°の時と同等であった。以上のように、蛍光X線エネルギーが低くなるスカンジウムやクロムのような元素では検出下限を良くするための視射角の範囲は広いが、視射角が大きくなるにつれて高エネルギー側のスペクトルのバックグラウンドから順に高くなっていくので、蛍光X線エネルギーの高いひ素のような元素では検出下限を良くするための角度範囲は狭くなった。これらの元素を同時に高感度で分析するために最適な視射角は0.05°辺りであり、0.05°での測定により得られた Sc, Cr, Co, As の検出下限はそれぞれ87, 49, 32, 159 pg であった。

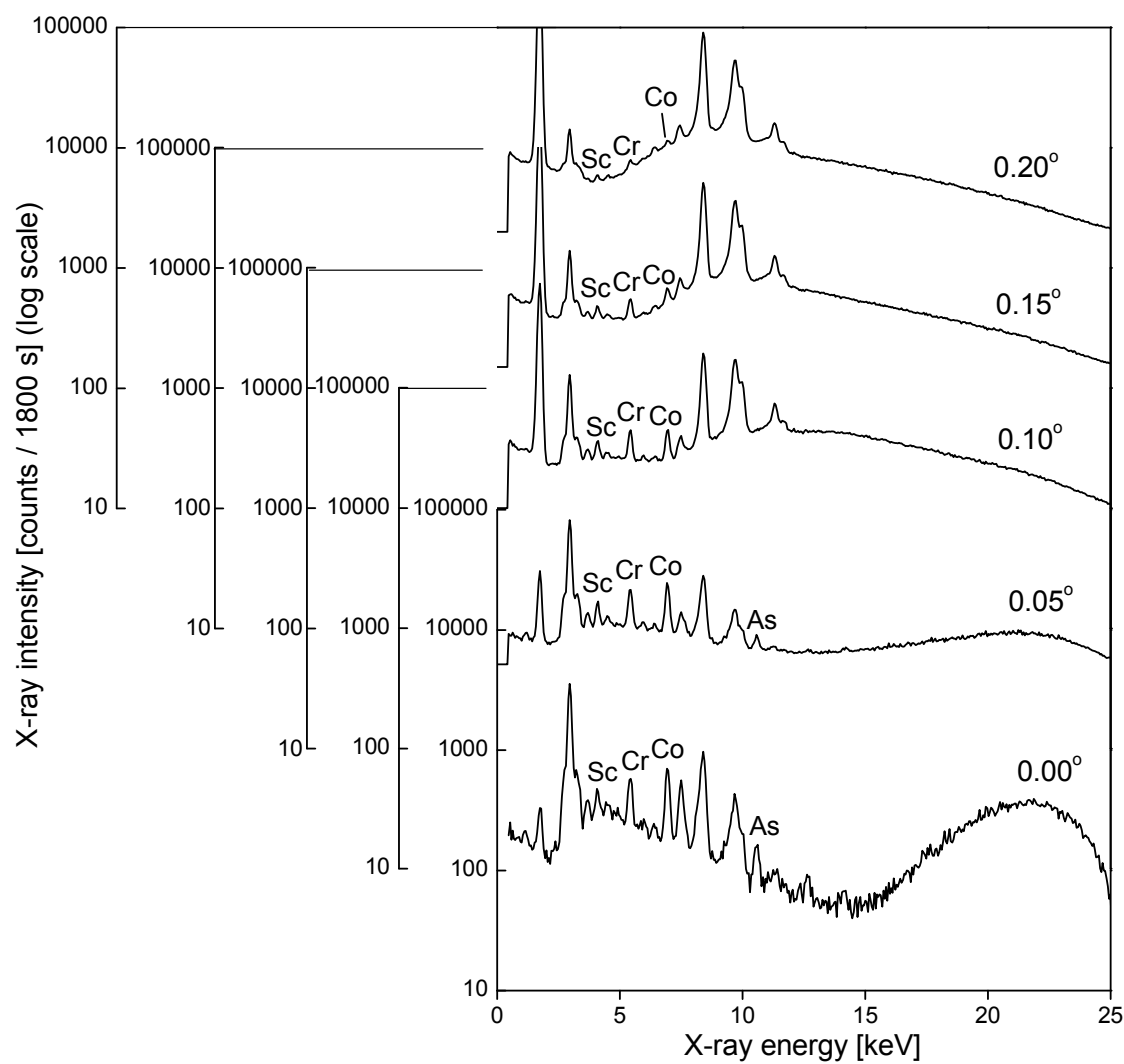


Figure 5.3. X-ray fluorescence spectra of 1 ng each of Sc, Cr, Co, and As at glancing angles of 0.00°, 0.05°, 0.10°, 0.15°, and 0.20°.

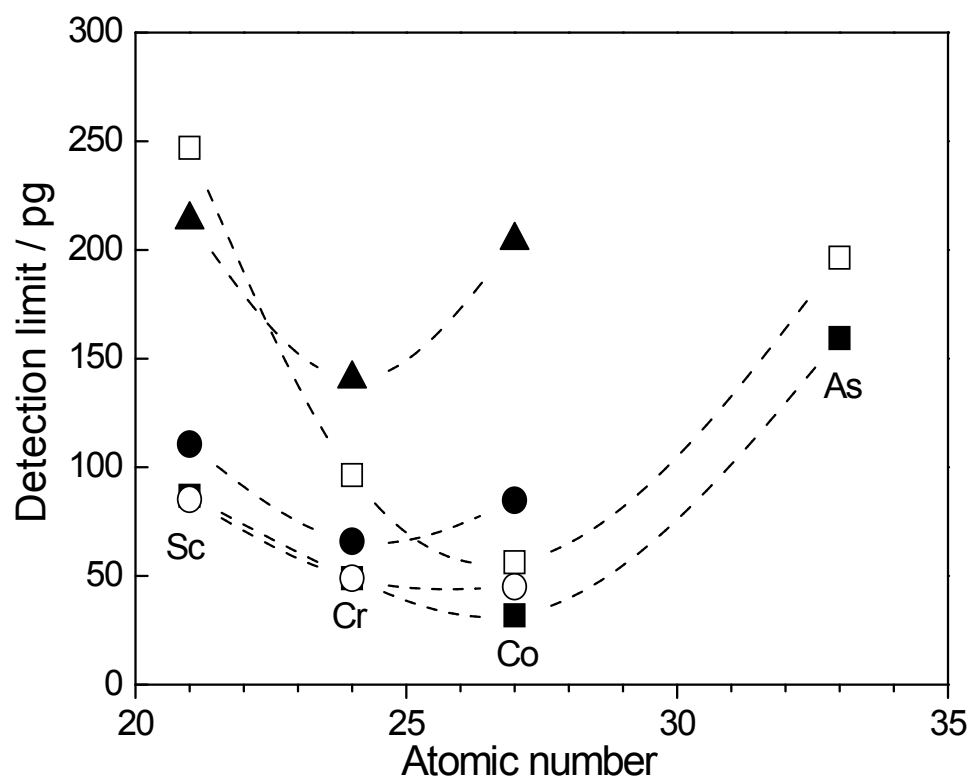


Fig.5.4. Detection limits at glancing angles of 0.00° (\square), 0.05° (\blacksquare), 0.10° (\circ), 0.15° (\bullet), and 0.20° (\blacktriangle). The dashed lines guide readers' eyes.

5.4. 最適な管電圧の検討

本項では、第4章と同様にX線源として最大管電圧、管電流がそれぞれ50 kV, 200 μ A のタングステンターゲットX線管“50 kV Magnum” (Moxtek) を用いた。X線管の管電流を50 μ A とし、管電圧を20, 25, 30, 35 kV と変えて測定した超純水を滴下乾燥した試料(ブランク試料)およびそれぞれ500 pg の Sc, Cr, Co, As を含む混合標準試料の全反射蛍光X線スペクトル例を Figure 5.5 に示す。混合標準試料は、それぞれ0.5 ppm の Sc, Cr, Co, As を含む混合標準溶液1 μ L を滴下乾燥したものである。入射X線の視射角は、35 keV の全反射臨界角度(0.05°)より小さい0.04°とした。また、この視射角は第5.3項で示した最適な視射角に近い値である。本編第4章と同様に、Figures 5.5a と 5.5b のスペクトルの15 keV 以上の領域にバックグラウンドの“こぶ”が現れた。Figures 5.5a と 5.5b に示すように、管電圧を30 kV にすると、Pb, Mo が検出されるようになった。さらに管電圧を上げ35 kV にすると、Pb, Mo の他に Ag, Sn も検出されるようになった。第4.4項と同様に、管電圧を大きくするとこれら4元素が検出された。各蛍光X線強度およびバックグラウンド強度と管電圧の関係を Figure 5.6 に示す。管電圧を上げるとX線管から発生するX線のエネルギー範囲が広くなり、連続X線の強度が管電圧の2乗に比例して強くなる¹⁰⁾。また、上述したように15 keV 以上の入射X線は全反射していなかったため、管電圧を上げると15 keV 以上の散乱X線の積算強度が増加した。15 keV 以上のX線の散乱は Sc, Cr, Co, As K α 線のバックグラウンドに寄与しないはずであるが、散乱X線が強くなると、半導体検出器の不完全な電荷捕捉に起因してスペクトル全体のバックグラウンドが増加する¹¹⁾。したがって、Figure 5.6a に示すように、管電圧の上昇に伴い各蛍光X線分析線のバックグラウンド強度は下に凸の二次関数的に増加した。例えば、Co K α 線のバックグラウンド強度(counts/1800 s)は、1508 (20 kV) \rightarrow 2200 (25 kV) \rightarrow 3808 (30 kV) \rightarrow 6788 (35 kV)へと強くなった。Figure 5.6b に示すように、どの管電圧を用いても Co の K α 線面積強度が最も強く、ついで Cr K α > Sc K α > As K α 線の順に蛍光X線面積強度は高くなった。例えば、管電圧25 kV で測定した Cr, Sc, Co, As K α 線の面積強度(counts/1800 s)は、それぞれ1465, 2569, 2812, 696 であった。Sc, Cr, Co, As の K 吸収端エネルギーはそれぞれ4.5, 6.0, 7.7, 11.9 keV なので、Sc, Cr, Co はX線管から発生する W L 特性X線および連続X線により励起される。一方、As は連続X線のみから励起される。X線管から発生する W L α (8.40 keV)および L β 線(9.67 keV)は連続X線に比べて強いので、これら特性X線により励起される Sc, Cr, Co の蛍光X線強度は As よりも高くなった。蛍光X線スペクトルにおいて、As K α 線 (10.54 keV)と Pb L α 線(10.55 keV)は重なり合う。管電圧が30 および35 kV の時に鉛が検出されたので、Figure 5.5b

のスペクトルにおいて As $K\alpha$ と Pb $L\alpha$ 線が重なっていた。通常、ひ素と鉛が含まれる試料を測定する場合には、前もって測定した鉛の $L\alpha/L\beta$ 線面積強度比と測定試料のスペクトルに現れる Pb $L\beta$ 線面積強度を用いて As $K\alpha$ 線面積強度を算出する。本項では、Figure 5.5a のブランク試料のスペクトルから得られた鉛の $L\alpha/L\beta$ 線面積強度比と Figure 5.5b で現れた Pb $L\beta$ 線面積強度を用いて、管電圧 30 および 35 kV での測定で得られた As $K\alpha$ 面積強度を算出した。管電圧を上げると各元素の吸収端エネルギー以上の入射 X 線の積算強度が強くなるので、Figure 5.6b に示すように管電圧の上昇に伴い蛍光 X 線面積強度は強くなった。例えば、Co $K\alpha$ 線の蛍光 X 線面積強度(counts/1800 s) は、1555 (20 kV) \rightarrow 2812 (25 kV) \rightarrow 3861 (30 kV) \rightarrow 4833 (35 kV)へと強くなった。各管電圧で測定したスペクトルから得られた Sc, Cr, Co, As の検出下限を Figure 5.7 に示す。管電圧の上昇に伴い各蛍光 X 線分析線のバックグラウンド強度が二次関数的に強くなったので、管電圧を上げすぎると検出下限が高くなった。このような結果は、1984 年の Iida ら¹⁾の報告と同様であり、分析感度を改善するために最適な管電圧があることがわかった。管電圧が 25 kV の時に Sc, As の検出下限が最も良かった。一方、管電圧が 30 kV の時に Cr, Co の検出下限は最も良かったが、25 kV の時に得られた検出下限と同等であった。例えば、管電圧を上げていくにつれて、スカンジウムを検出下限は 67 pg (20 kV) \rightarrow 54 pg (25 kV) \rightarrow 67 pg (30 kV) \rightarrow 81 pg (35 kV)へと変化し、コバルトの検出下限は 37 pg (20 kV) \rightarrow 25 pg (25 kV) \rightarrow 24 pg (30 kV) \rightarrow 26 pg (35 kV)へと変化した。したがって、スカンジウムからひ素までの範囲の元素を K 線励起で同時に高感度分析するために本装置の最適な管電圧は 25 kV であった。また、この管電圧で測定すれば、K 線および L 線励起により、周期表上でベリリウムからウランまでの元素を分析することが可能である。

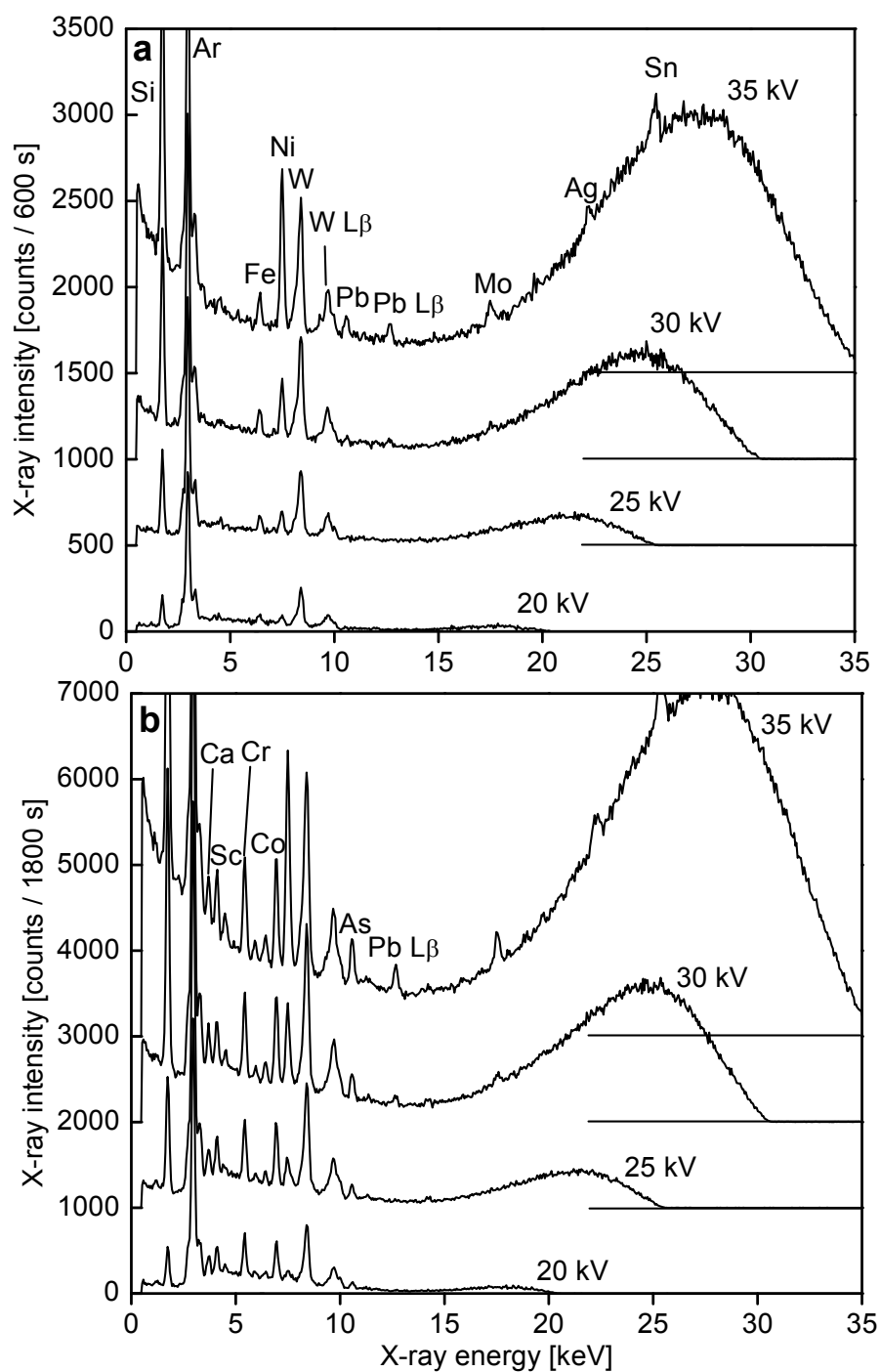


Figure 5.5. Representative total reflection X-ray fluorescence spectra of (a) blank ultra pure water and (b) an analyte containing 500 pg each of Sc, Cr, Co, and As. X-ray tube is operated at 50 μ A and 20, 25, 30, or 35kV.

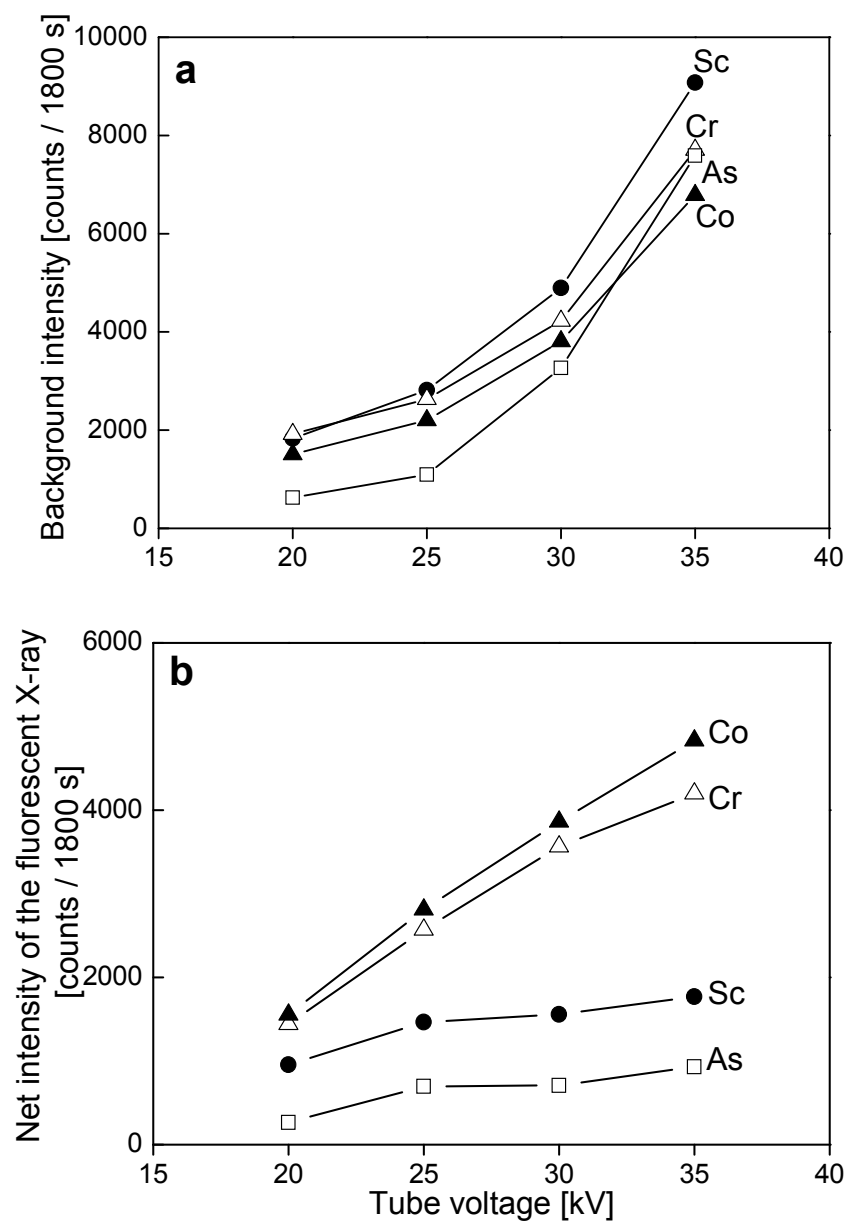


Figure 5.6. Tube voltage dependence of (a) background intensity and (b) the net intensity of the fluorescent X-rays. An X-ray tube is operated at 50 μ A and 20, 25, 30, or 35 kV. Sc (●), Cr (△), Co (▲), and As (□).

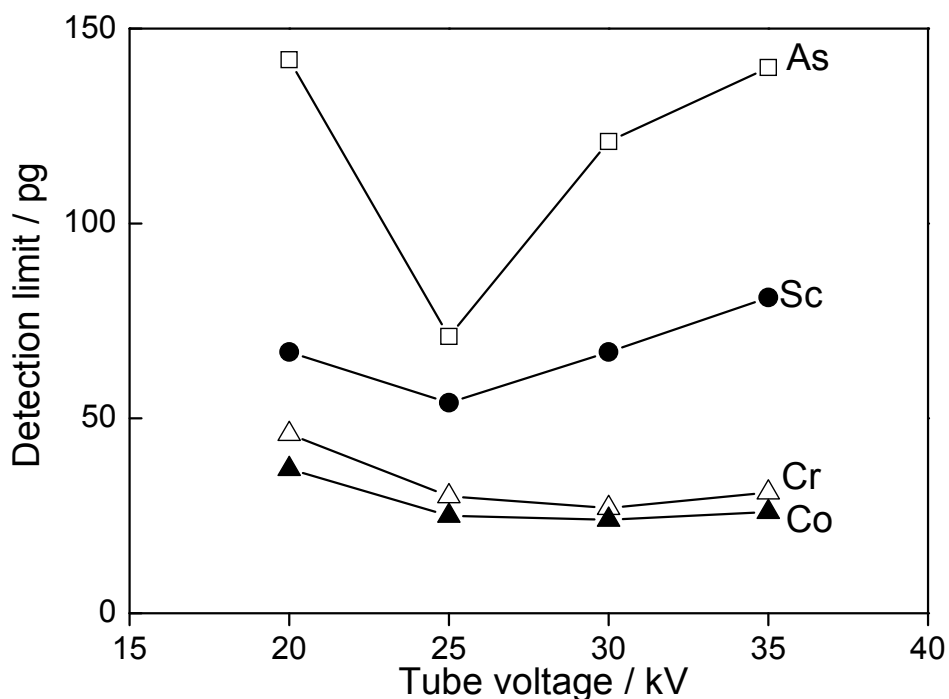


Figure 5.7. Relationship between tube voltage and detection limits. An X-ray tube is operated at 50 μ A and 20, 25, 30, or 35 kV. Sc (●), Cr (Δ), Co (\blacktriangle), and As (\square).

5.5. 最適な管電流の検討

タングステンターゲット X 線管の管電圧は第 5.4 項で得られた最適値(25 kV)とし、管電流を 20, 50, 100, 150, 200 μ A と変えて測定した試料の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 5.8 に示す。本項では、第 5.4 項で測定した混合標準試料を測定試料とした。入射 X 線の視射角は 0.04°とした。また、各蛍光 X 線強度およびバックグラウンド強度と管電流の関係を Figure 5.9 に示す。Figure 5.8 に示すように、20, 50, 100, 150, 200 μ A のどの管電流を用いても、Sc, Cr, Co, As を検出することができた。管電流に比例して X 線管から発生する連続 X 線の強度は強くなる¹⁰⁾ので、Figure 5.9a に示すように蛍光 X 線面積強度は管電流にほぼ比例して強くなった。例えば、Co K α 線面積強度(counts/1800 s)は、1144 (20 μ A) \rightarrow 2812 (50 μ A) \rightarrow 4778 (100 μ A) \rightarrow 7033 (150 μ A) \rightarrow 9351 (200 μ A)へと強くなった。また、第 5.4 項で示したように管電圧の上昇に伴いバックグラウンド強度は二次関数的に増加したが、Figure 5.9b に示すように管電圧を一定にした時にはバックグラウンド強度は管電流にほぼ比例して増加した。例えば、Co K α 線のバックグラウンド強度(counts/1800 s)は、872 (20 μ A) \rightarrow 2200 (50

μA) \rightarrow 4324 (100 μA) \rightarrow 6316 (150 μA) \rightarrow 7680 (200 μA)へと強くなった. 各管電流で測定したスペクトルから得られた Sc, Cr, Co, As の検出下限を Figure 5.10 に示す. 本装置を用いた結果では, 管電流にほぼ比例して蛍光 X 線強度およびバックグラウンド強度ともに強くなったので, 検出下限の式(式(2-1))を見ればわかるように, 管電流を上げていくにつれて検出下限を改善できることがわかる. 実際に, Figure 5.10 に示すように, 管電流を上げることで, 各元素の検出下限を改善することができた. 例えば, コバルトの検出下限は 39 pg (20 μA) \rightarrow 25 pg (50 μA) \rightarrow 21 pg (100 μA) \rightarrow 17 pg (150 μA) \rightarrow 14 pg (200 μA)へと改善された. 以上のように, 管電圧を一定にした時には管電流を上げることで検出下限を改善することができた. また, 管電流の上昇に伴い蛍光 X 線および散乱 X 線が増加したので, 検出器の積分計数率(counts/s)も上昇した. しかし, X 線管の管電流を最大(200 μA)にした時でも, 検出器の積分計数率は約 300 counts/s であり, 検出器の最大積分計数率(2×10^5 counts/s)よりも 3 桁小さかった. したがって, 管電流を最大にして発生させた非単色 X 線を用いる場合でも検出器の飽和は起こらず, モノクロメータを用いて入射 X 線強度を弱める必要はなかった.

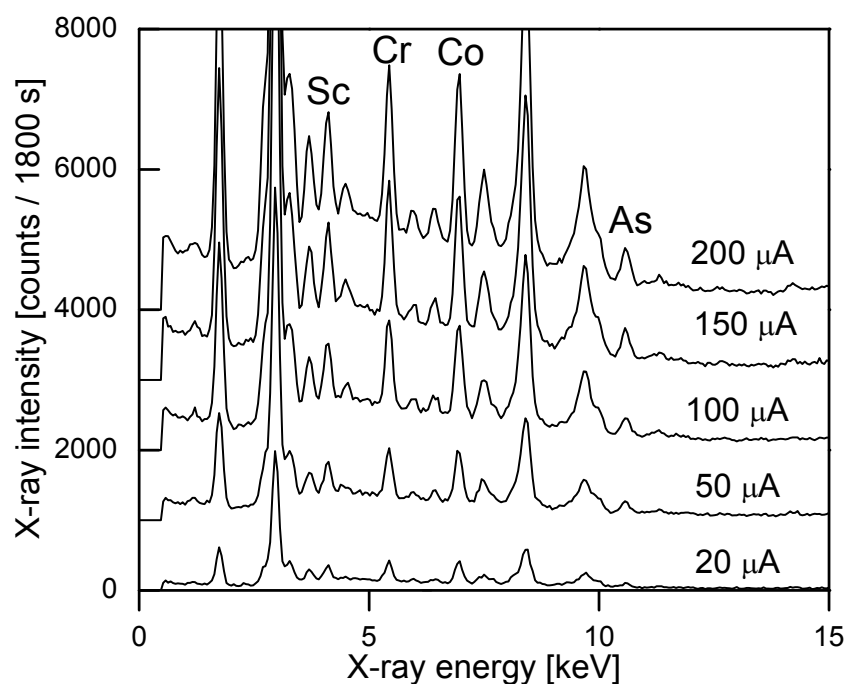


Figure 5.8. Representative total reflection X-ray fluorescence spectra of an analyte containing 500 pg each of Sc, Cr, Co, and As. X-ray tube is operated at 25 kV and 20, 50, 100, 150, or 200 μA .

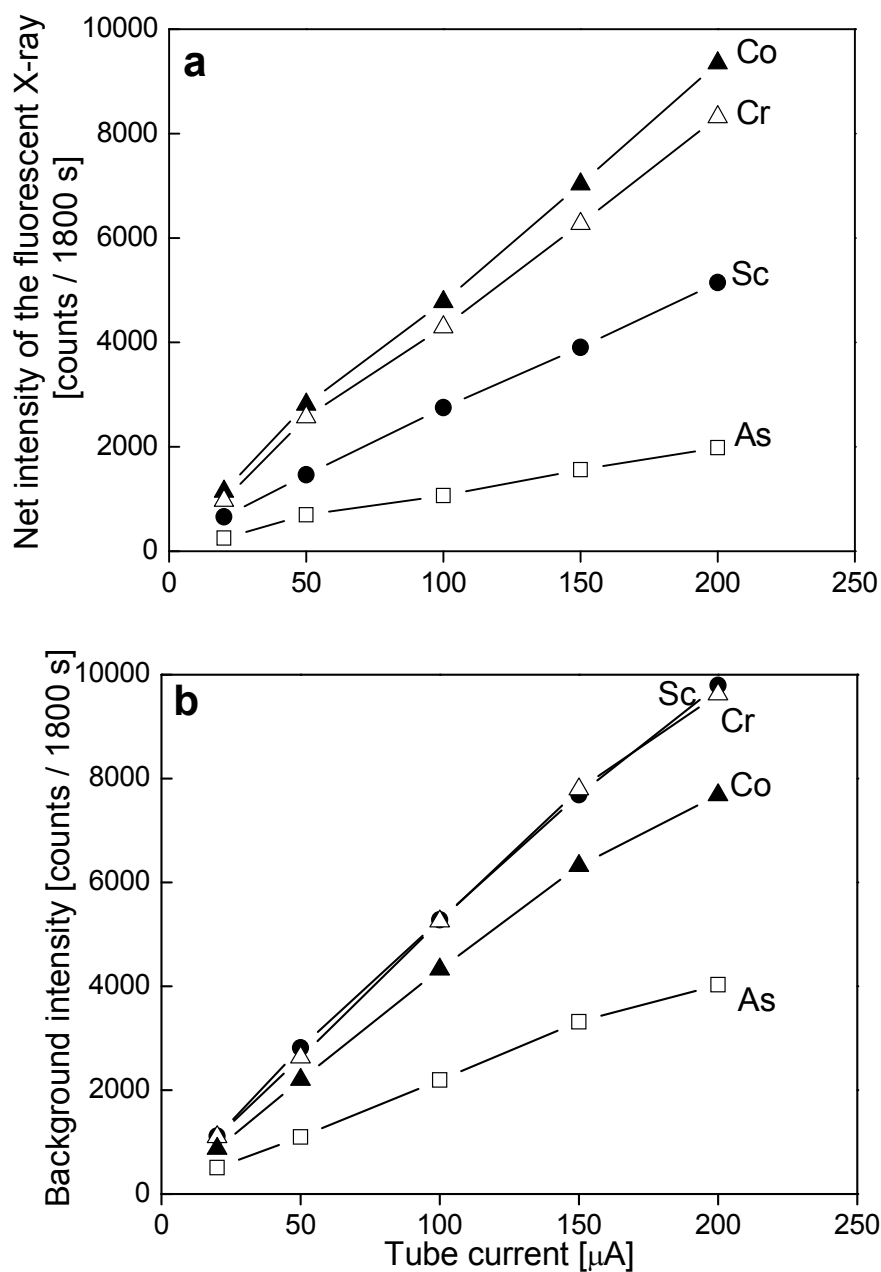


Figure 5.9. Tube current dependence of (a) the net intensity of the fluorescent X-rays and (b) background intensity. X-ray tube is operated at 25 kV and 20, 50, 100, 150, or 200 μA . Sc (●), Cr (△), Co (▲), As (□).

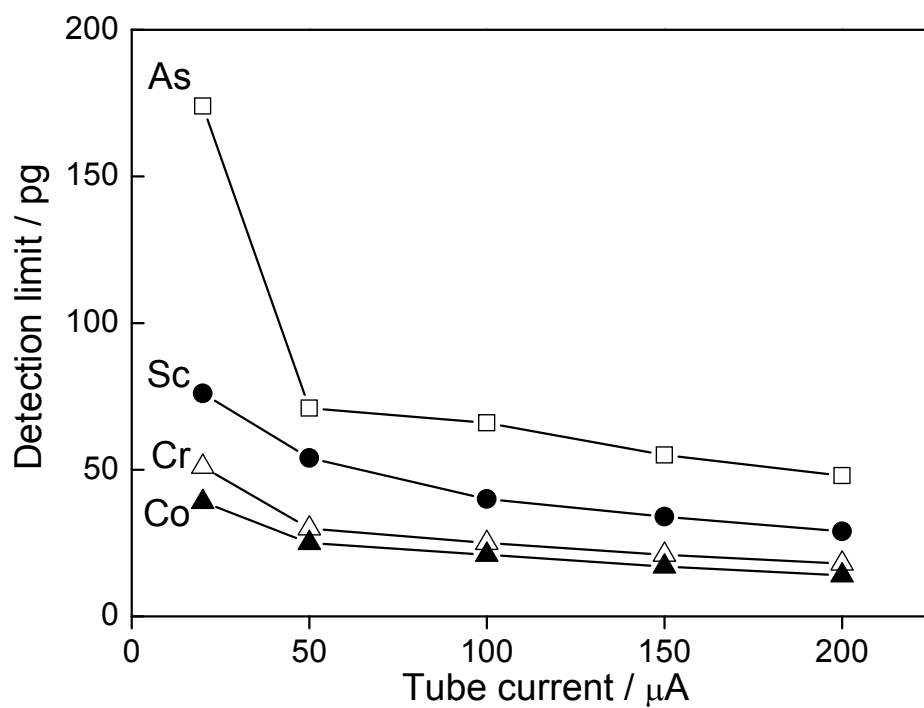


Figure 5.10. Relationship between tube current and detection limits. An X-ray tube is operated at 25 kV and 20, 50, 100, 150, or 200 μA . Sc (\bullet), Cr (\triangle), Co (\blacktriangle), and As (\square).

5.6. まとめ

本章では，本装置の検出下限を改善するために最適な試料量，視射角，管電圧，管電流を検討した．得られた結果は以下の通りである．

1. 本装置では非単色 X 線を入射 X 線として用いているので試料量を少なくすることにより，スペクトルのバックグラウンドを下げ検出下限を改善することができた．検出可能な濃度の元素が含まれている必要はあるものの，試料自体からの散乱が十分に弱くなる程度に試料量を少なくすることにより検出下限を改善できることを示した．
2. 蛍光 X 線エネルギーが低くなる元素では検出下限を良くするための視射角の範囲は広いが，視射角が大きくなるにつれて高エネルギー側のスペクトルのバックグラウンドから順に高くなっていくので，蛍光 X 線エネルギーが高くなる元素では検出下限を良くするための角度範囲は狭くなった．本装置により広範囲の元素を同時に高感度で分析するために最適な視射角は 0.05° 辺りであった．
3. 管電圧の上昇に伴い X 線管から発生する X 線のエネルギー範囲が広くなり X 線強度も強くなるので，蛍光 X 線面積強度が強くなった．しかし，各蛍光 X 線分析線のバックグラウンド強度も二次関数的に増加し，管電圧を上げすぎると逆に検出下限は悪化した．本装置による検出下限を改善するために最適な管電圧は 25 kV であった．
4. 管電流の増加に伴い，蛍光 X 線強度およびバックグラウンド強度は管電流にほぼ比例して強くなった．蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド強度比が同等である場合には，信号強度が強くなるにつれて検出下限は良くなるので，管電流を上げることにより検出下限を改善することができた．すなわち，本装置では管電流を最大値の $200\ \mu\text{A}$ にすることにより検出下限を改善することができた．

以上のように，最適な管電圧，管電流，視射角で少量の試料を測定することにより，本装置の検出下限をコバルトにおいて約 10 pg にまで改善することができた．

参考文献

- 1) A. Iida, Y. Gohshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 1543 (1984).
- 2) A. Iida, A. Yoshinaga, K. Sakurai, Y. Gohshi, *Anal. Chem.* **58**, 394 (1986).
- 3) R. P. Pettersson, J. Boman, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **371**, 553 (1996).
- 4) P. Wobrauschek, R. Görgl, P. Kregsamer, C. Streli, S. Pahlke, L. Fabry, M. Haller, A. Knochel, M. Radtke, *Spectrochim. Acta Part B* **52**, 901 (1997).
- 5) L. Ortega, F. Comin, V. Formoso, A. Stierle, *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1064 (1998).
- 6) N. Awaji, S. Ozaki, J. Nishino, S. Noguchi, T. Yamamoto, T. Syoji, M. Yamagami, A. Kobayashi, Y. Hirai, M. Shibata, K. Yamaguchi, K-Y. Liu, S. Kawado, M. Takahashi, S. Yasuami, I. Konomi, S. Kimura, Y. Hirai, M. Hasegawa, S. Komiya, T. Hirose, T. Okajima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1252 (2000).
- 7) P. Pianetta, K. Baur, A. Singh, S. Brennan, J. Kerner, D. Werho, J. Wang, *Thin Solid Films* **373**, 222 (2000).
- 8) U. Waldschlaeger, *Spectrochim. Acta Part B* **61**, 1115 (2006).
- 9) 河原直樹, 清水雄一郎, 稲葉稔, 神鳥恒夫, 山田隆, 山本勝彦 : X 線分析の進歩 **38**, 341 (2007).
- 10) 宇田川康夫 編 : X 線吸収端微細構造-XAFS の測定と解析-, p.77 (1999), (学会出版センター)
- 11) F. S. Goulding, J. M. Jacklevich, *Nucl. Instrum. And Methods* **142**, 323 (1977).

第 6 章

ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を用いたワインの微量元素分析 および産地判別への応用可能性の検討

ぶどうの品種，栽培土壌，製造工程などの違いによりワインに含まれる無機元素の組成が異なることから，含有元素を分析することで産地や種類を判別することができる．本章では，ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を用いて原産国の異なる赤，白各 3 種のワインを分析した．それぞれのワインからは主に S, K, Mn, Fe, Rb が検出された．内標準法を用いて定量したこれら 5 元素の濃度はサブ ppm から数百 ppm であり，ワインの原産国や品種に応じた元素組成の違いをみることができた．以上の結果から，本装置を用いてワインの産地や品種の判別を行える可能性を示すことができた．

なお，本章は以下の論文に基づいている

国村伸祐，河合潤，分析化学 (2009年7月29日投稿) (S. Kunitura, J. Kawai, submitted to *Bunsekikagaku* (on July 29, 2009)).

6.1. はじめに

ワインは産地ブランドに応じて価格が大きく変わる嗜好品であり，ラベルを偽装する等により価格を引き上げることが可能なので，産地偽装を見破ることは重要である．ぶどうの品種，土壌，製造工程等の違いに応じてワインに含まれる無機元素の組成が異なるので，無機元素を指標として産地を判別することができると報告されている¹⁻³⁾．

全反射蛍光X線分析法⁴⁻⁶⁾は，空気中で試料を測定することが可能， μL 量の溶液の乾燥残渣といった少量の試料を分析することができるという利点をもつ微量元素分析法である．また，少量の試料が分析対象であり試料の厚さが十分に薄くなるので，共存元素による蛍光X線の吸収や励起の影響を無視できる⁷⁾．したがって，内標準元素を試料に加えることで複数元素を同時に定量することができる．以上のように，全反射蛍光X線分析法は簡便に含有元素を検出，定量できる方法であり，ワインの分析⁸⁻¹⁰⁾にも応用されている．本章では，本装置を用いてワインを分析し，産地や品種を判別する目的での本装置の応用可能性を検討した．

6.2.実験

6.2.1. ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置

ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の詳細は第 4.2.1 項に示しており、以下にその概略を述べる。X 線源として最大管電圧、管電流がそれぞれ 50 kV, 200 μ A の透過式タングステンターゲット X 線管“50 kV Magnum” (Moxtek 製) を用いた。ペルチェ冷却式 Si-PIN フォトダイオード検出器“X-123” (Amptek 製) を用いて、蛍光 X 線スペクトルを測定した。直径 3cm, 厚さ 1cm, 反射波面精度 $\lambda/20$ ($\lambda=632.8\text{nm}$) のシグマ光機の石英オプティカルフラットを試料台として用いた。X 線管と試料間に X 線導波路を配置し、入射 X 線ビームを高さ 10 μ m, 幅 10 mm に絞った。ゴニオメータを用いて試料を傾け、入射 X 線の視射角を調整した。

6.2.2. 試料作製と測定

原産国の異なる 3 種類の赤ワイン(フランス産, チリ産, 日本産)および 3 種類の白ワイン(米国産, チリ産, ドイツ産)を測定した。それぞれのワインを 10 ppm コバルト標準溶液と 9:1 の割合で混合し, 6 μ L を試料台(石英オプティカルフラット)に滴下乾燥した。内標準元素としてコバルトを用いた。また, 本装置による各元素の感度係数(counts/ppm)を導出するために, それぞれ 1 ppm の Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, As, Rb, Sr, Y, Zr を含む混合標準溶液 1 μ L を滴下乾燥したものを測定した。それぞれ 1000 ppm の標準溶液(Sc 標準溶液は 100 ppm)を混合し, 超純水で希釈することにより混合標準溶液を調整した。X 線管の管電圧, 管電流をそれぞれ 25 kV, 200 μ A とし, 視射角 0.04° の条件で各試料を空气中で 1800 秒間測定した。各ワインとも 3 回ずつ測定した。式(2-2)を用いてワイン中の元素を定量した。本装置を用いて得られる定量濃度の正確さについては第 4.6.1 項で述べた。

6.3. 結果と考察

それぞれ 1 ppm の Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, As, Rb, Sr, Y, Zr を含む混合標準溶液と超純水を滴下乾燥した試料(ブランク試料)の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 6.1 に示す。Figure 6.1a に示すように, 乾燥重量に換算するとそれぞれ 1 ng の各元素を検出することができた。1000 ppm のバナジウム標準溶液中には 0.45 mol/L の硫酸が含まれていたため, 硫黄が検出された。混合標準溶液中での硫酸濃度は 4.5×10^{-4}

mol/L であったので、硫黄濃度は 14.4 ppm と算出した． Figures 6.1a と 6.1b に示すように，X 線管のターゲット材由来の W L α ，L β ，L γ 線が検出された．また，石英オプティカルフラット由来のケイ素，空気中に 0.9 %含まれるアルゴンが検出された．本装置を用いて得られた各元素の感度係数を Figure 6.2 に示す．また，ローレンツ関数でフィッティングした曲線を Figure 6.2 に示す．ワインに含まれる元素を定量するために，感度係数として，フィッティングした曲線上の値を用いた．

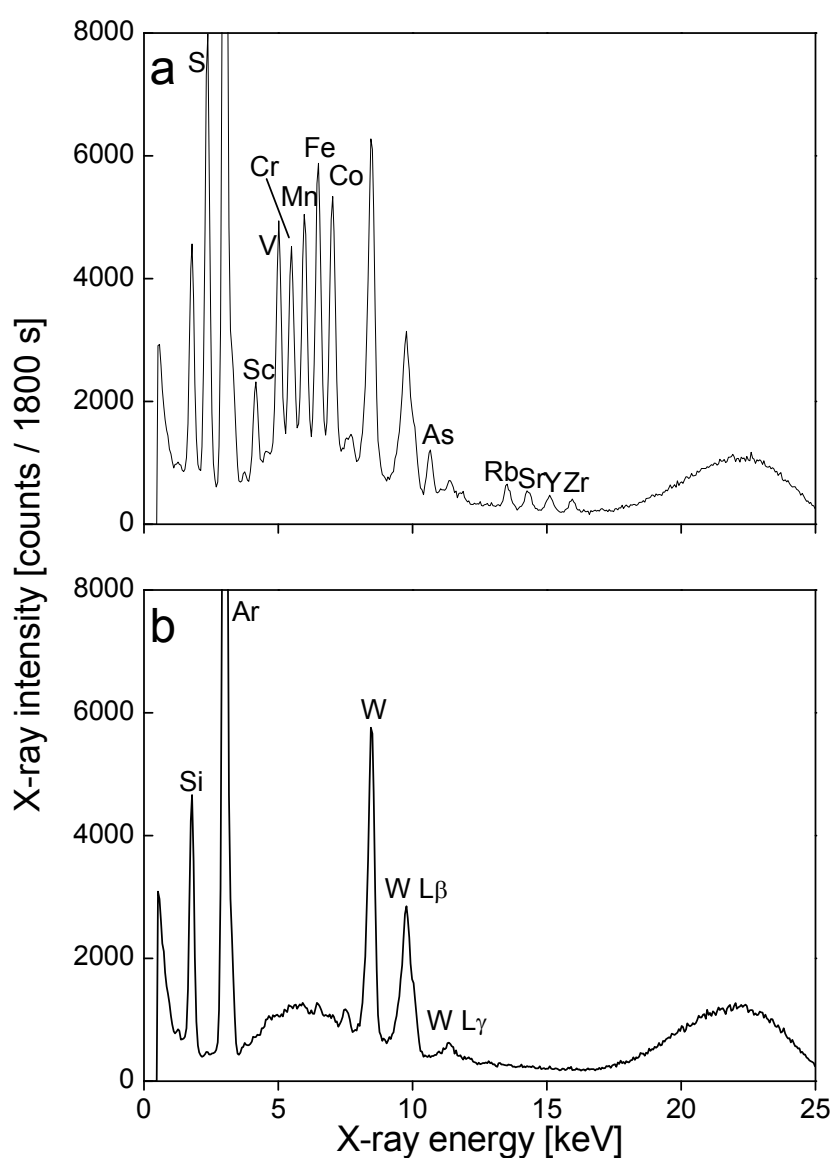


Figure 6.1. Representative total reflection X-ray fluorescence spectra of (a) an analyte containing 1 ng each of Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, As, Rb, Sr, Y, and Zr and (b) blank ultra pure water.

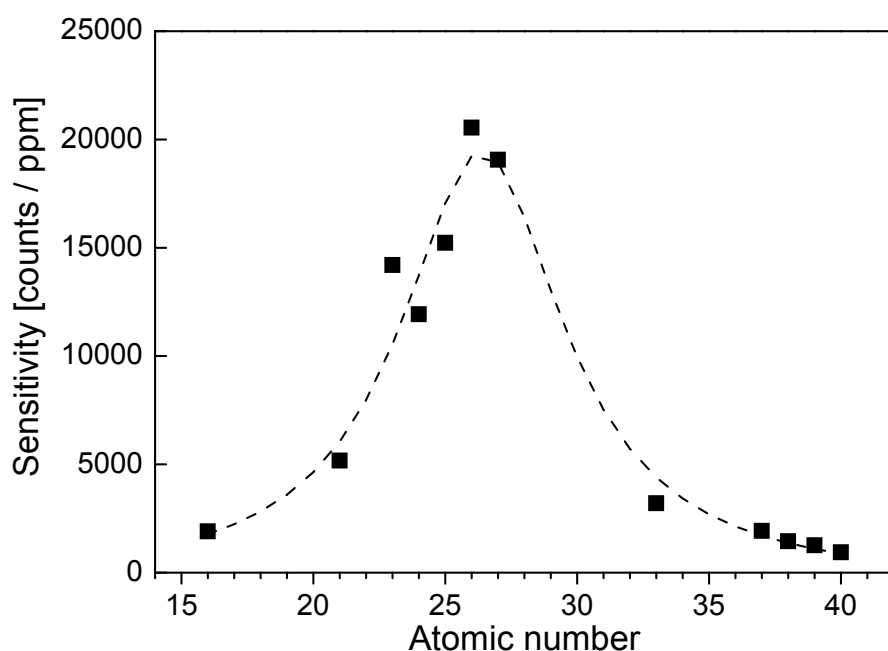


Figure 6.2. The sensitivity (counts / ppm) for elements obtained by the present portable spectrometer.

各ワインの全反射蛍光 X 線スペクトル例を Figure 6.3 に示す．主な検出元素の定量濃度を Table 6.1 に示す．Figure 6.3 に示すように，各ワインから検出された元素は以下の通りであった．

赤ワイン(フランス産) : P, S, K, Mn, Fe, Rb

赤ワイン(チリ産) : P, S, K, Mn, Fe, Rb, Sr

赤ワイン(日本産) : S, K, Mn, Fe, Rb

白ワイン(米国産) : P, S, K, Mn, Fe, Rb, Sr

白ワイン(チリ産) : P, S, K, Mn, Fe, Rb, Sr

白ワイン(ドイツ産) : S, K, Mn, Fe

Table 6.1 に示すように，S, K, Mn, Fe, Rb の定量濃度はサブ ppm から数百 ppm であった．白ワインではぶどうの果肉のみを発酵させるのに対して，赤ワインでは果肉，果皮，種子を発酵させる．ぶどうのカリウム濃度は果皮の部分で最も高くなるので，赤ワインのカリウム濃度は白ワインよりも高いと報告されており¹⁰⁾，本章でも同様の

結果を得ることができた．日本産の赤ワイン中のカリウム濃度は，フランス産およびチリ産の 60 から 70 %であり，同じ赤ワインでも原産国に応じた濃度の違いをみることができた．アルカリ金属のルビジウムはカリウムと化学的性質が類似しており，土壌からぶどうに吸収される．したがって，ルビジウムはワインに通常サブ ppm から数 ppm 含まれている^{1-3, 8-10)}．本章で測定したワイン中のルビジウム濃度は 3 ppm から 15 ppm であり，チリ産の赤ワイン中のルビジウム濃度が最も高かった．ドイツ産の白ワインからはルビジウムは検出されなかったが，これは検出下限以下であったためと考えられる．ルビジウム濃度はぶどうの栽培土壌の特徴を反映すると考えられるが，本装置を用いることでワインの原産国や品種に応じたルビジウム濃度の差異をみることができた．マンガンはワインにサブ ppm から数 ppm 濃度含まれていると報告されており^{1-3, 8-10)}，本装置でも同様の結果を得ることができた．チリ産赤ワインのマンガン濃度は他の 5 つのワインよりも 2 倍高かった．ワインに含まれる鉄は，ぶどう，ぶどうに付着していた土壌，ぶどうを粉砕するための機器などに由来する⁸⁾ので，栽培土壌や製造工程に応じて鉄の濃度は異なると考えられるが，本装置を用いることで原産国や品種に応じた鉄の濃度の違いをみることができた．以上のように，本装置を用いて赤，白各 3 種，計 6 種のワインの元素組成の違いをみることができ，産地や品種の判別を行える可能性を示すことができた．

Table 6.1. Quantified concentrations (ppm) of elements. Each wine was measured three times.

	S	K	Mn	Fe	Rb
Red wine					
France	40.4±5.0	791.6±83.4	0.65±0.09	3.7±0.5	3.1±0.8
Chile	21.4±1.9	737.9±71.0	1.3±0.1	2.6±0.3	15.3±0.6
Japan	27.6±2.7	488.3±29.9	0.56±0.09	0.85±0.07	3.3±0.9
White wine					
The United States	30.4±3.0	288.4±32.0	0.64±0.08	1.3±0.1	4.6±0.8
Chile	10.4±0.8	135.6±11.5	0.52±0.02	0.81±0.05	6.1±0.9
Germany	20.4±0.8	320.0±36.4	0.61±0.06	3.4±0.2	n.d*

*not detected

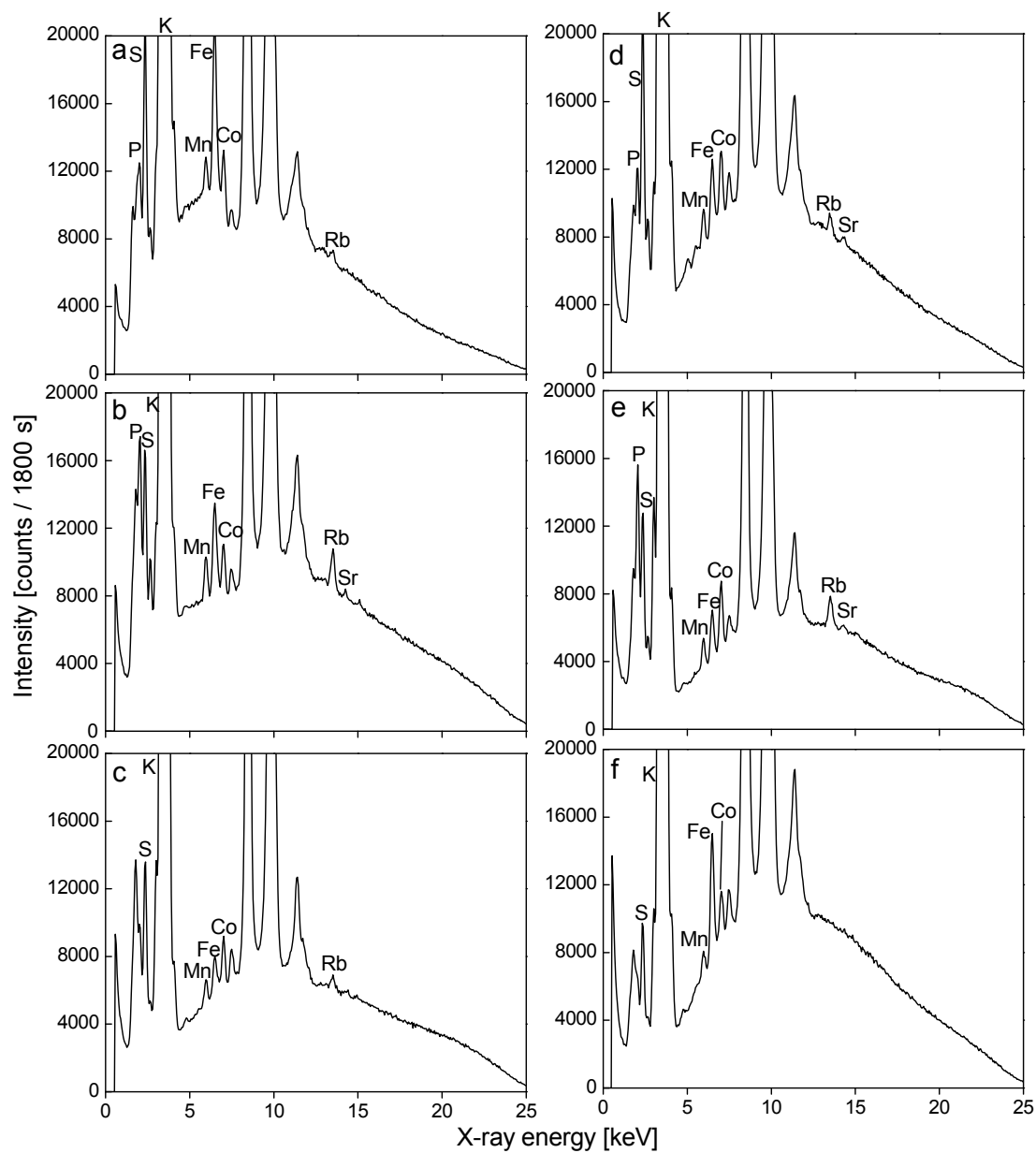


Figure 6.3. Representative total reflection X-ray fluorescence spectra of red wines produced in (a) France, (b) Chile, and (c) Japan and white wines produced in (d) the United States of America, (e) Chile, and (f) Germany. Each wine contained 1 ppm of Co as the internal standard.

6.4. まとめ

ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を用いて原産国の異なる赤，白各 3 種，計 6 種のワインを分析した．それぞれのワインからは主に S, K, Mn, Fe, Rb が検出された．内標準法を用いて定量したこれら 5 元素の濃度はサブ ppm から数百 ppm であり，ワインの原産国や品種に応じた無機元素の組成の差異をみることができた．ぶどうの品種，栽培土壌，製造工程などの違いによりワインに含まれる無機元素の組成が異なるので，無機元素を分析することにより産地や品種を判別することができるが，このような目的で本装置を用いることが可能なことを示すことができた．

参考文献

- 1) M. J. Latorre, M. C. García, B. Mèdina, C. Herrero, *J. agric. Food Chem.* **42**, 1451 (1994).
- 2) M. J. Baxter, H. M. Crews, M. J. Dennis, I. Goodall, D. Anderson, *Food Chem.* **60**, 443 (1997).
- 3) S. Rebolo, R. M. Peña, M. J. Latorre, S. García, A. M. Botana, C. Herrero, *Analytica Chim. Acta* **417**, 211 (2000).
- 4) Y. Yoneda and T. Horiuchi, *Rev. Sci.Instrum.* **42**, 1069 (1971).
- 5) R. Klockenkämper, *Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis*; Wiley: New York, 1997.
- 6) P. Wobrauschek, *X-Ray Spectrom.* **36**, 289 (2007).
- 7) P. Wobrauschek, H. Aiginger, *Anal. Chem.* **47**, 852 (1975).
- 8) M. L. Carvalho, M. A. Barreiros, M. M. Costa, M. T. Ramos, M. I. Marques, *X-ray Spectrom.* **25**, 29 (1996).
- 9) M. J. Anjos, R. T. Lopes, E. F. O. de Jesus, S. Moreira, R. C. Barroso, C. R. F. Castro, *Spectrochim. Acta, Part B* **58**, 2227 (2003).
- 10) X. Gruber, P. Kregsamer, P. Wobrauschek, C. Streli, *Spectrochim. Acta, Part B* **61**, 1214 (2006).

第 7 章

結論

本論文は、小型全反射蛍光 X 線分析装置を設計、開発し、高感度化を達成したことを述べ、環境分析などへの本装置の応用を示したものである。

第 2 章では、入射 X 線のコリメータとして X 線導波路を試作し、1 W の自然空冷式 X 線管と組み合わせて用いることにより全反射蛍光 X 線分析装置の小型化に成功した。微弱 X 線源から発生する連続 X 線を用いることにより ng 量の硫黄、カルシウム、3d 遷移金属元素、希土類元素などを検出することができた。また、環境試料、飲料、生活用品浸出水中の微量元素分析への本装置の応用例を示すとともに、本装置を用いた定量分析の正確さおよび精度を検討した。本装置を用いることで複数元素を同時に検出し、含有元素の濃度のオーダーを見積もることができることを明らかにし、大型無機分析装置を用いて分析をする前に試料を選別する目的で本装置を適用可能なことを示した。

第 3 章では、レコード盤を用いて試作した屈折レンズを本装置の X 線光学素子として用い、X 線導波路を用いて得られる分析感度との比較を行った。レコード盤レンズを用いて測定した蛍光 X 線強度は X 線導波路を用いた場合よりも弱かったが、レコード盤レンズを用いることにより入射 X 線の角度発散が小さくなり、蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド強度比を高めることができた。その結果、X 線導波路と同様にレコード盤レンズを用いることによりサブ ng から数 ng の検出下限を得た。

第 4 章では、小型全反射蛍光 X 線分析装置の高感度化に成功したことを示した。従来、全反射蛍光 X 線分析法では入射 X 線を単色化し、スペクトルのバックグラウンドを減少させることで分析感度を改善できると考えられ、シンクロトロン放射光のような強力 X 線源とモノクロメータを組み合わせることで fg 量の元素を分析することが可能にされてきた。しかし、第 4 章において、全反射蛍光 X 線分析では入射 X 線を単色化せずに用いることでスペクトルのバックグラウンドは高くなるが、それを補うほどに元素の励起効率を高め分析感度を改善できることを明らかにした。1 W の X 線管を使用する場合でも、発生する X 線を単色化せずに用いることで 3d 遷移金属元素において数十 pg の検出下限を達成できたことを示しており、この微弱な非単色 X 線を励起源とする方法を用いて、シンクロトロン放射光にあと 3 桁に迫る検出下限をもつハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を実現した。アンチモン、希土類元素および鉛において数百 pg から数 ng の検出下限を達成し、遷移金属元素から鉛に至るまで広範囲の元素を極微量レベルで分析できることを明らかにした。また、本装置を用いて

環境試料，金属材料浸出水，食品などに含まれる ppb または ppm 濃度の元素を分析できたことを示した．

第 5 章では，本装置の分析感度を更に改善するために最適な試料量，視射角，管電圧，管電流を検討した．本装置のように非単色 X 線を用いる時には試料量を少なくすることにより，試料自体からの入射 X 線の散乱を減少させスペクトルのバックグラウンドを下げることができた．検出可能な濃度の元素が含まれている必要はあるものの，試料自体からの入射 X 線の散乱が十分に弱くなる程度に試料量を少なくすることで検出下限を改善できることを示した．視射角を 0.05° として試料を測定した時に，広範囲の元素において蛍光 X 線分析線の信号対バックグラウンド強度比を高めることができたので，この条件で測定を行うことで広範囲の元素を同時に高感度で分析できることを示した．管電圧の上昇に伴い蛍光 X 線強度が強くなったが，各蛍光 X 線分析線のバックグラウンド強度も二次関数的に増加したので，管電圧を上げすぎると逆に検出下限は悪化した．分析感度を改善するために最適な管電圧があることを明らかにし，本装置において最適な管電圧は 25 kV であることを示した．また，管電流は上げれば上げるほどに検出下限を改善することができた．すなわち，本装置では管電流を最大値の 200 μA にすることにより検出下限を改善することができた．以上のように，管電圧，管電流，視射角を最適化し少量の試料を測定することにより，本装置の検出下限をコバルトにおいて約 10 pg にまで改善することに成功した．

第 6 章では，本装置を用いて原産国の異なる赤，白各 3 種，計 6 種のワインを分析し，それぞれのワインに含まれる無機元素の組成に違いがみられることを示した．ぶどうの品種，栽培土壌，製造工程などの違いに応じてワインに含まれる元素の組成が異なることから，含有元素を分析することで産地や種類を判別できるが，このような目的で本装置を応用可能なことを示した．

全反射蛍光 X 線分析では，シンクロトロン放射光のような高強度 X 線源から発生する X 線を単色化して用いることにより検出下限が改善されてきたが，微弱な非単色 X 線を用いることにより極微量元素を分析できることを本論文において明らかにし，この方法を用いることで高感度ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の開発に成功した．本装置を用いて得られる検出下限は，溶液試料が分析対象となる誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES)，原子吸光分光分析 (AAS)，シンクロトロン放射光と同様に加速器を必要とする粒子線励起 X 線分析 (PIXE) 法と同等かそれよりも低い(良い)．本装置は，溶液試料で ppq ($1 \text{ ppq} = 10^{-15} \text{ g/g}$) 濃度の検出下限をもつ ICP 質量分析 (ICP-MS) 法と比較して分析感度では及ばないが，本装置は測定に際して次のような利点をもつ．

1. 測定に際してアルゴンガスを必要とせず，ランニングコストがかからない．

2. 測定に必要な試料量が μL 量でよい.

したがって、上述したような他分析法を用いた大型装置が小型軽量かつランニングコストのかからない本装置へと置き換わる可能性がある.

研究業績

学会誌等における誌上発表

原著論文

1. S. Kunimura and J. Kawai: A portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer for nanogram Cr detection limit, *Anal. Chem.*, **79**, 2593-2595 (2007).
2. 国村伸祐, 河合潤, 丸茂克美: ハンディーサイズの全反射蛍光X線分析装置による土壌浸出水モデル試料中の元素分析, X線分析の進歩, **38**, 367 -371 (2007) (S. Kunimura, J. Kawai and K. Marumo: Measurements of Leaching Test Solutions of Soils by a Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer , *Adv. X-Ray. Chem. Anal.*, Japan **38**, 367-370 (2007)).
3. S. Kunimura and J. Kawai: Trace elemental analysis of commercial bottled drinking water by a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer, *Anal. Sci.*, **23**, 1185-1188 (2007).
4. 国村伸祐, 渡辺大輔, 河合潤: ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置による清涼飲料水, 環境水, プラスチック製玩具の浸出水中の微量元素分析, 分析化学, **57**, 135-139 (2008) (S. Kunimura, D. Watanabe, and J. Kawai, Analysis of Trace Elements in Soft Drink, Environmental Water, and Leaching Solution of Toy by Using Portable Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer, *Bunseki Kagaku* **57**, 135-139 (2008)).
5. S. Kunimura and J. Kawai: Handy waveguide TXRF spectrometer for nanogram sensitivity, *Powder Diffraction*, **23**, 146-149 (2008). (この論文は, 56th Annual Conference on Applications of X-ray Analysis, Colorado Springs, July 30-August 3 の国際会議プロシーディングス (S. Kunimura and J. Kawai: Handy waveguide TXRF spectrometer for nanogram sensitivity, *Adv. X-ray Anal.*, **51**, 213-218 (2008))として発表したものが, *Powder Diffraction* 誌に転載されたものである).
6. S. Hatakeyama, S. Kunimura, N. Sasaki, T. Yamamoto, and J. Kawai: Spatially resolved X-ray fluorescence analysis with a pyroelectric X-ray emitter, *Anal. Sci.*, **24**, 847-850 (2008).
7. S. Kunimura, D. Watanabe, and J. Kawai: Optimization of a glancing angle for simultaneous trace elemental analysis by using a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer, *Spectrochim. Acta, Part B*, **64**, 288-290 (2009).

8. 国村伸祐, 井田博之, 河合潤: ハンディー全反射蛍光X線スペクトロメータの高感度化について, X線分析の進歩, **40**, 243-248 (2009). (S. Kunimura, H. Ida, and J. Kawai: Portable TXRF spectrometer using a low power non-monochromatic X-ray source, Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan **40**, 243-248 (2009)).
9. S. Kunimura and J. Kawai: An X-ray refractive lens comprising two sections cut from a gramophone record for a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer, *Spectrochim. Acta, Part B*, in press (doi:10.1016/j.sab.2009.05.015).
10. S. Kunimura and J. Kawai: The non-monochromatic excitation improves detection limits of the total reflection X-ray fluorescence analysis compared with the monochromatic excitation, submitted to *Spectrochim. Acta, Part B* (on December 24, 2008).
11. S. Kunimura and J. Kawai: A portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer for detecting picogram toxic elements, submitted to *Powder Diffr.* (on January 9, 2009).
12. 国村伸祐, 河合潤: ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を用いたワインの微量元素分析および産地判別への応用可能性の検討, 分析化学, (2009 年 7 月 29 日投稿) (S. Kunimura and J. Kawai, Trace elemental analysis of wines using a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer, submitted to *Bunseki Kagaku* (on July 29, 2009)).

国際会議プロシーディングス

13. S. Kunimura and J. Kawai: X-ray refractive lens made from a gramophone record for total reflection X-ray fluorescence analysis, *Proceedings of the 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '07*, Kanazawa, October 28-November 2, 2007, 272-273 (2008).
14. S. Kunimura, D. Watanabe, and J. Kawai: Handheld total reflection X-ray fluorescence spectrometer with 10^{-10} g detection limits, *Proceedings of the 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking 2008*, Gifu, October 6-8, 2008, 481-484 (2008).

解説, 総説等

15. 国村伸祐, 河合潤: 高感度ハンディー蛍光 X 線分析装置: 微弱 X 線を用いた超微量有害元素分析, 化学と工業, **61**, 1050-1052 (2008).

国際学会等での発表

1. S. Kunimura and J. Kawai: A portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer and its applications, *The 12th Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods*, Trento, June 18-22, 2007. (Oral presentation)
2. S. Kunimura, D. Watanabe, and J. Kawai: Environmental applications of a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer, *The 12th Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods*, Trento, June 18-22, 2007 (Poster presentation).
3. J. Kawai and S. Kunimura: Handy waveguide TXRF spectrometer for ng sensitivity, *56th Annual Conference on Applications of X-ray Analysis*, Colorado Springs, July 30-August 3, 2007. (Oral presentation)
4. S. Kunimura, D. Watanabe, and J. Kawai: Various applications of a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer, *56th Annual Conference on Applications of X-ray Analysis*, Colorado Springs, July 30-August 3, 2007 (Poster presentation).
5. S. Kunimura and J. Kawai: X-ray refractive lens made from a gramophone record for total reflection X-ray fluorescence analysis, *The 19th International Congress on X-ray Optics and Microanalysis*, Kyoto, September 16-21, 2007 (Poster presentation).
6. S. Hatakeyama, S. Kunimura, and J. Kawai: Element imaging in millimeter resolution with X-ray generation device which uses pyroelectric crystal and dry battery, *The 19th International Congress on X-ray Optics and Microanalysis*, Kyoto, September 16-21, 2007 (Poster presentation).
7. J. Kawai, S. Kunimura, and D. Watanabe: Application of portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer, *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXV*, Xiamen, September 23-27, 2007. (Oral presentation)
8. S. Kunimura and J. Kawai: Portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer with a 1.5 W X-ray tube, *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXV*, Xiamen, September 23-27, 2007 (Poster presentation).
9. S. Kunimura and J. Kawai: Portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer for ng/g or ng/mL concentration of elements, *Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the 21st Century*, Hsinchu, October 21-24, 2007. (Oral presentation)
10. S. Kunimura and J. Kawai: X-ray refractive lens made from a gramophone record for total reflection X-ray fluorescence analysis, *The 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '07*, Kanazawa, October 28-November 2, 2007 (Poster presentation).

11. S. Kunimura and J. Kawai: Portable TXRF spectrometer with a 40 kV X-ray tube, *European Conference on X-ray Spectrometry 2008*, Cavtat, June 16-20, 2008 (Poster presentation).
12. J. Kawai, R. Shioi, N. Sasaki, K. Okada, G. Kinugawa, S. Kunimura, and T. Yamamoto: Why $L\alpha:L\beta=1:1$ in spite that the quantum mechanical intensity ratio is 2:1?, *European Conference on X-ray Spectrometry 2008*, Cavtat, June 16-20, 2008 (Poster presentation).
13. J. Kawai, R. Shioi, N. Sasaki, K. Okada, G. Kinugawa, S. Kunimura, and T. Yamamoto: $L\alpha/L\beta$ intensity ratio depends on the spectrometer resolution, *57th Annual Conference on Applications of X-ray Analysis*, Denver, August 4-8, 2008. (Oral presentation)
14. J. Kawai and S. Kunimura: Total reflection of X-rays due to diffraction, *XXI Congress of International Union of Crystallography*, Osaka, August 23-31, 2008 (Poster presentation).
15. S. Kunimura and J. Kawai: Ultra trace elemental analysis using a low power X-ray source, *Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the 21st Century*, Gyeongju, September 17-20, 2008 (Poster presentation).
16. S. Kunimura, D. Watanabe, and J. Kawai: Handheld total reflection X-ray fluorescence spectrometer with 10^{-10} g detection limits, *The 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking 2008*, Gifu, October 6-8, 2008. (Oral presentation)
17. J. Kawai, K. Okada, N. Sasaki, R. Shioi, G. Kinugawa, S. Kunimura, and T. Yamamoto: $L\alpha:L\beta$ intensity ratio on atomic number, tube voltage, and spectrometer resolution, and portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer, *XI Latin American Seminar of Analysis by X-ray Techniques*, Cabo Frio, November 16-20, 2008. (Oral presentation)
18. S. Kunimura and J. Kawai: Portable TXRF spectrometer using a low power X-ray tube for ultra trace elemental analysis, *XI Latin American Seminar of Analysis by X-ray Techniques*, Cabo Frio, November 16-20, 2008 (Poster presentation).
19. S. Kunimura: Portable TXRF spectrometer for detecting picograms of elements, *The 13th conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods*, June 15-19, 2009 (**Invited talk**).
20. S. Kunimura and J. Kawai: Using non-monochromatic X-rays is more effective for highly sensitive analysis in the TXRF analysis, *58th Annual Conference on Applications of X-ray Analysis*, Colorado Springs, July 27-31, 2009 (Poster presentation).

21. J. Kawai, Y. Ueda, Y. Morikawa, N. Sasaki, S. Kunimura, and T. Yamamoto: Potable total reflection X-ray fluorescence spectrometer: Comparison between non-monochromatic and monochromatic X-ray sources, *58th Annual Conference on Applications of X-ray Analysis*, Colorado Springs, July 27-31, 2009 (Oral presentation).

国内学会等での発表

1. 国村伸祐, 林豊秀, 河合潤: 小型 X 線管を用いた携帯型全反射蛍光 X 線分析装置, 第 42 回 X 線分析討論会, 川崎, 2006 年 10 月 20-21 日. (口頭発表)
2. 国村伸祐, 河合潤: 携帯式全反射蛍光 X 線分析装置によるナノグラムレベルの元素分析, 第 50 回日本学術会議材料工学連合講演会, 京都, 2006 年 12 月 13-14 日. (口頭発表)
3. 国村伸祐, 河合潤: ポータブル全反射蛍光 X 線分析装置による微量元素分析, 日本分析化学会近畿支部提案公募型セミナー「講演会 & 若手ポスター発表」, 大阪, 2007 年 3 月 3 日(ポスター発表).
4. 国村伸祐, 河合潤: ハンディー型全反射蛍光 X 線分析装置を用いた身の回りの液体中の微量元素分析, 第 68 回分析化学討論会, 宇都宮, 2007 年 5 月 19-20 日. (口頭発表)
5. 渡辺大輔, 国村伸祐, 細川好則, 河合潤: ハンディー型全反射蛍光 X 線分析装置を用いた PET ボトル飲料水中の微量元素分析, 第 68 回分析化学討論会, 宇都宮, 2007 年 5 月 19-20 日(ポスター発表).
6. 国村伸祐, 渡辺大輔, 河合潤: ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を用いた日用品からの浸出液の分析, 日本分析化学会第 56 年会, 徳島, 2007 年 9 月 19-21 日. (口頭発表)
7. 畠山想, 佐々木宣治, 国村伸祐, 河合潤: 乾電池式ハンディー X 線発生装置を用いたミリメートル分解能での元素イメージング, 日本分析化学会第 56 年会, 徳島, 2007 年 9 月 19-21 日. (口頭発表)
8. A. Abbas, 国村伸祐, 河合潤: Multilayer nano-characterization by a portable X-ray reflectometer, 第 51 回日本学術会議材料工学連合講演会, 京都, 2007 年 11 月 27-29 日. (口頭発表)
9. A. Abbas, 国村伸祐, 河合潤: Portable X-ray reflectometer applications in multilayer and surface analysis, 第 69 回分析化学討論会, 名古屋, 2008 年 5 月 15-16 日. (口頭発表)

10. 国村伸祐，河合潤：液滴中の超微量有害元素を簡易に分析するハンディー全反射蛍光 X 線分析装置，日本分析化学会第 57 年会，福岡，2008 年 9 月 10-12 日 (ポスター発表).
11. 国村伸祐，河合潤：ピコグラムレベルの検出下限をもつハンディー全反射蛍光 X 線分析装置，第 44 回 X 線分析討論会，東京，2008 年 10 月 18-19 日. (口頭発表)
12. 畠山想，国村伸祐，河合潤：1 ワット X 線管によるサブミリメートルスケールの元素分析，第 44 回 X 線分析討論会，東京，2008 年 10 月 18-19 日. (口頭発表)
13. 上田佳典，国村伸祐，河合潤：希土類元素の蛍光 X 線 $L\alpha/L\beta$ 強度比の基礎研究，第 52 回日本学術会議材料工学連合講演会，京都，2008 年 10 月 22-24 日. (口頭発表)
14. 畠山想，国村伸祐，河合潤：低出力 X 線管を用いたポータブル蛍光 X 線装置による微小領域の元素分析，第 52 回日本学術会議材料工学連合講演会，京都，2008 年 10 月 22-24 日. (口頭発表)
15. 国村伸祐，河合潤：低輝度 X 線源を用いたハンディー全反射蛍光 X 線分析装置によるピコグラムレベルの有害元素分析，第 70 回分析化学討論会，和歌山，2009 年 5 月 16-17 日 (ポスター発表).
16. 森川悠佑，国村伸祐，河合潤：蛍光 X 線分析におけるヒ素、鉛の定量プログラムの開発，第 70 回分析化学討論会，和歌山，2009 年 5 月 16-17 日 (ポスター発表).

その他研究業績

特許

1. 河合潤，国村伸祐：全反射蛍光 X 線分析装置及び全反射蛍光 X 線分析方法，特願 2008-225046(2008.09.02).

新聞，雑誌等への記事掲載

1. 日刊工業新聞，京大が高感度携帯型，2007 年 2 月 21 日.
2. 京都新聞，エックス線分析装置小型軽量化，2009 年 2 月 13 日朝刊.
3. 日刊工業新聞，有害元素分析装置 10 kg で高感度，2009 年 2 月 13 日.
4. 日経産業新聞，携帯型 X 線分析装置 極微量元素も特定，2009 年 2 月 16 日.
5. 読売新聞，かばんにすっぽり 小型 X 線分析装置，2009 年 2 月 18 日朝刊.
6. 産経新聞，X 線分析装置 小型化に成功，2009 年 2 月 21 日朝刊.
7. 毎日新聞，X 線分析装置 軽量化に成功，2009 年 2 月 28 日朝刊.
8. 科学新聞，X 線分析装置 小型軽量化，2009 年 3 月 27 日 2 面.
9. 日本分析化学会発行「ぶんせき」誌，10 kg のポータブル蛍光 X 線分析装置を開発，p.216, 2009 年第 4 号.

10. 京都大学ウェブページ, ポータブル全反射蛍光 X 線分析装置の開発に成功,
URL: http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2008/090210_1.htm, 2009 年 2
月 10 日.